

ORGAANILINE KEEMIA XI KLASSILE



ANTS TUULMETS

ORGAANILINE **KEEMIA**

Xi klassile



ANTS TUULMETS

ORGAANILINE KEEMIA

XI KLASSILE



SAUE GÜMNAASII
RAAMATUKOGU



KOOLIBRI

22

Haridusministeerium kinnitab: õpik vastab ainekavale

Retsenseerinud Neeme Katt ja Heiki Timotheus

Kaas: Reet Eilsen

Pildid: Anu Tuulmets

Fotod: Jaak Siirak

Joonised Uno Mäeorg, Toomas Päsuke ja Gädvi Kuklase

Toimetaja: Andrus Kangro

Kunstiline toimetaja: Mare Henno

Küljendaja: Gädvi Kuklase

Tallinn, 1998

ISBN 9985-0-0635-6

© Ants Tuulmets, 1998

© „Koolibri”, 1998

SISUKORD

Eessõna	5
1. Sissejuhatus	6
1.1. Orgaanilise keemia määratlemine	6
1.2. Süsiniku aatom molekulis	8
2. Alkaanid	12
2.1. Tetraeedriline süsinik	12
2.2. Valemid ja struktuurivalemid	17
2.3. Alkaanid ja nende nomenklatuur	20
2.4. Isomeeria	24
2.5. Alkaanide esindajaid ja omadusi	26
2.6. Orgaaniliste ainete oksüdeerumine	28
2.7. Alkaanide keemilised omadused	31
3. Halogeeniühendid	36
3.1. Halogeeniühendid ja nende nomenklatuur	36
3.2. Polaarse sideme katkemine	38
3.3. Nukleofiilne asendusreaktsioon	44
3.4. Halogeeniühendid tehnikas ja keskkonnas	48
4. Alkoholid	52
4.1. Alkoholid ja nende struktuur	52
4.2. Alkohol kui hape	54
4.3. Alkoholid nomenklatuur	56
4.4. Alkoholid teisi omadusi	58
4.5. Alkoholid esindajaid	60
4.6. Eetrid	64
5. Amiinid	67
5.1. Amiinid ja nende nomenklatuur	67
5.2. Amiinide omadused	69
6. Küllastumata ühendid	73
6.1. Alkeenid ja alküünid	73
6.2. Küllastumata ühendite isomeeria ja nomenklatuur	77
6.3. Küllastumata ühendite reaktsioonid	80
6.4. Alkeenide polümerisatsioon	86
6.5. Küllastumata ühendite esindajaid	93

7. Karbonüülühendid	96
7.1. Polaarne kaksiks	96
7.2. Karbonüülühendite omadused	98
7.3. Aldehüüdide ja ketoonide esindajaid	102
8. Sahhariidid	105
8.1. Hüdroksükarbonüülühendid	105
8.2. Monosahhariidid	107
8.3. Disahhariidid	116
8.4. Polüsahhariidid	119
9. Karboksüülühendid	126
9.1. Karboksüülhapped ja nende omadused	126
9.2. Karboksüülhapete esindajaid	130
9.3. Estrid ja amiidid	135
9.4. Hüdrolyüsireaktsioonid	137
9.5. Estrite esindajaid	144
9.6. Mineraalhapete estrid	147
9.7. Rasvad	152
9.8. Detergendid	157
9.9. Aminohapped	162
9.10. Polüamiidid	166
9.11. Valgud	169
10. Areenid	175
10.1. Aromaatsete ühendid	175
10.2. Aromaatsete ühendite omadused	180
10.3. Areenide esindajaid	184
10.4. Fenoolid ja aromaatsete amiinid	188
10.5. Fenoolid meie ümber	191
10.6. Lämmastikku sisaldavad heterotsüklilised üendid	193
11. Üldistav osa	199
11.1. Orgaaniliste ühendite liigitamine	199
11.2. Orgaaniliste ühendite nimetamine	201
11.3. IUPAC'i nomenklatuur	204
11.4. Struktuur ja omadused	208
11.5. Aatomite vastastikmõju struktuuris	212
11.6. Molekulide vastastikmõju	214
11.7. Reaktsioonid ja reagendid	216
11.8. Happed ja alused	219
11.9. Katalüüs	222
Olulised mõisted	226
Üldiseid konstantide tabel	229

HEA ÕPILANE!

Nüüd alustame orgaanilise keemia õppimist. Orgaaniline keemia on süsinikühendite keemia ja üksiti kovalentsete ühendite keemia. Varsti veendud, et see osa keemiast on mõneti lihtsam ja korrapärasem kui nn. anorgaaniline keemia. Tahaksin loota, et ta ka huvitab Sind.

Minu õpik ja Sinu õpetaja püüavad Sind aidata põgusal retkel läbi orgaanilise keemia. Õppimise raskus on loomulikult Sinu enda kanda.

Õpikus kohtad hulgaliselt keerukaid struktuure, kuid enamik neist pole mõeldud päheõppimiseks. Sul tuleb vaid omaks võtta tänapäeva orgaanilise keemia mõttelaad ning meelde jätta kõige olulisemad seaduspärasused. Põhiline töö on nende kasutamise oskuse omandamine. Ent see polegi raske, kui püsivalt harjutad.

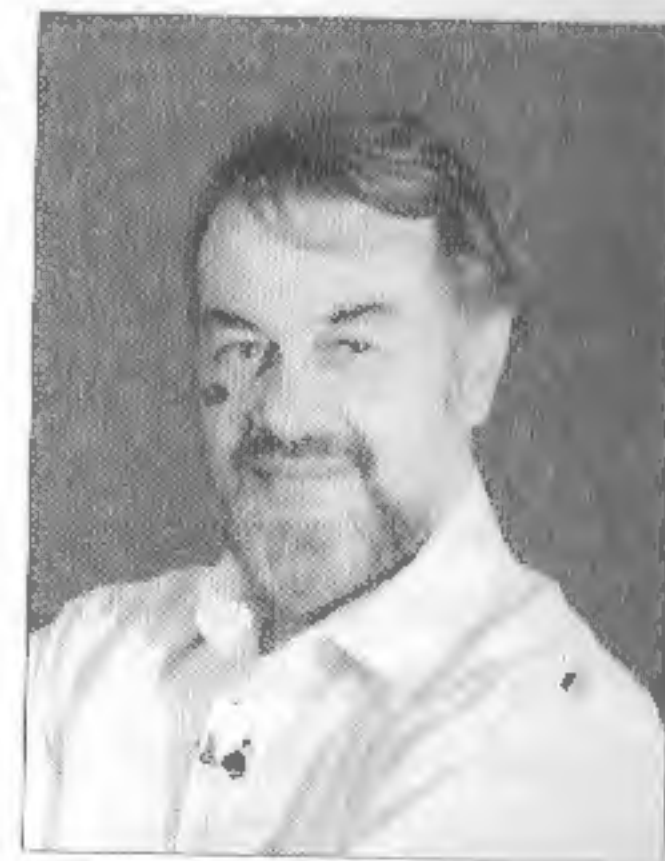
Ma olen alati pidanud keemia õppimist veidi sarnaseks keeleõppimisega. Napi, kuid aktiivse keeleoskusega tuled toime enamikes ootamatutes olukordades. Päheõpitud sõnastikust või üksikfaktide kogumist on aga suhteliselt vähe tulu.

Sisulise arusaamiseni jõudmine keemias, nagu teisteski õppeainetes, peaks võimaldama Sul orienteeruda ning kohaneda uue aastatuhande kiirelt ning ettearvamatult muutavas maailmas. Väga tõenäoliselt tuleb Sul siis vastu võtta ning kasutada infot, millest me praegu ei oska undki näha.

Sulle püsivust ning edu soovides!

ANTS TUULMETS

(1936) on Tartu Ülikooli orgaanilise keemia professor. Õppis keemiat sealsamas. Koolipõlves tegeles ornitoloogiaga, tudengipäevil ida keeltega ja hiljem matkaspor-diga. Praegu õpetab keemiatudengitele orgaanilist keemiat, biokeemiat ja looduskaitset.



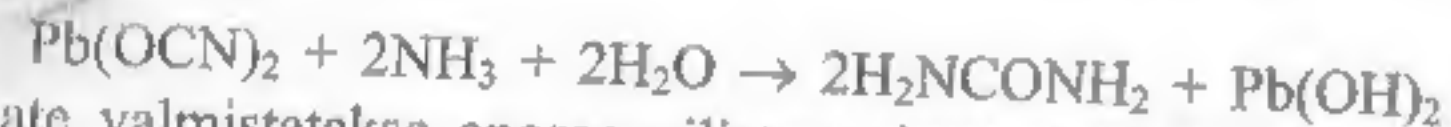
SISSEJUHATUS

1.1. ORGAANILISE KEEMIA MÄÄRATLEMINE

Orgaaniline keemia tegeleb orgaaniliste ainetega. Veel XIX saj. keskpaiku ja hiljemgi määratleti orgaanilist keemiat kui elusorganismidest pärinevate ainete keemiat. Sellest siis ka nimetus *orgaaniline*. Inimkond on orgaaniliste ainete ja nende töötlemisega tuttav juba oma arengu algusest peale. Toidu valmistamine, naha töötlemine, kääritamine ja muud tööd on kui mitte just päris orgaaniline keemia, siis vähemalt orgaaniline tehnoloogia, mida inimene on õppinud valitsema väga ammu. Üksikuid orgaanilisi aineid – alkohole, happeid jm. – õpiti puhtal kujul eraldama hiljem.

Algselt oli keemia kirjeldav teadus. XVIII sajandi ja XIX sajandi alguse keemiaõpikud koosnesid peamiselt ainete loeteludest ja nende kirjeldustest. Tuntud ainete, sealhulgas ka nn. orgaaniliste ainete hulk kasvas kiiresti. Aastal 1808 nimetas kuulus rootsi keemik J. Berzelius orgaanilisi aineid käsitleva valdkonna orgaaniliseks keemiaks.

Nagu tema eelkäijadki, uskus Berzelius kindlalt, et orgaanilisi aineid laboratooriumis valmistada pole võimalik. Need arvati moodustuvat ainult organismides elupärase elujõu (*vis vitalis*) toimel. Kuid 1828.a. sai noor Friedrich Wöhler endale ootamatult pliitsüanaadi kuumutamisel ammoniaagiga karbamiidi ehk kusiini (uurea):



Tsüanaate valmistatakse anorgaanilistest ainetest. Karbamiid on aga ühend, mille abil imetajad ja veel mõned loomad eritavad oma ainevahetuse jääklämmastikku. Võib aru saada Wöhleri vaimustusest, kui ta kirjutas oma sõbrale Berzeliusele: „pean Teile ütlema, et ma võin teha kusiinet, vajamata selleks neerusid ega mingit looma, olgu see inimene või koer...” Nüüd me küll teame, et uurea moodus-
b maksas, kuid eritatakse põepoolest neerude kaudu.

Inimteadvuses kinnistunud seisukohti on raske muuta. Wöhleri avastus ei kõi-
tanud vitalismi teooriat, kuid varsti järgnesid teated äädikhappe, sipelghappe,
metanooli, benseeni jpt. ainete sünteesi kohta lihtsatest anorgaanilistest aine-

test. Psühholoogiline barjäär murti ja sajandivahetusel ei kaheldud enam inimese
põhimõttelises suutlikuses sünteesida mistahes orgaanilisi ühendeid.

Kõik orgaanilised ained sisaldavad süsinikku. Seepärast nimetatakse orgaani-
list keemiat ka süsinikuühendite keemiaks. Mõningaid süsiniku ühendeid peetakse
traditsiooni kohaselt anorgaanilisteks aineteks, nagu süsinikdioksiid, süsihappe
soolad, tsüaniidid jne. Meid rahuldab Carl Schorlemmeri määratlus aastast 1889:
„Orgaaniline keemia on süsivesinike ja nende derivaatide keemia,” kuigi ka see ei
ole päris ammendav. Tulutud on vaidlused selle üle, kas tetraklorometaan (CCl_4),
karbamiid, süsihape jne. on anorgaanilised või orgaanilised ained. Definitsioonid
peavad olema täpsed ja ühemõttelised, kuid kõike looduses olemasolevat pole või-
malik täpselt ja ühemõtteliselt klassifitseerida. Veel enamgi, keemia kui terviku
seisukohast on jaotus anorgaaniliseks ja orgaaniliseks keemiaks üsna mõttetu.
Mõlemas valdkonnas kehtivad mõõdapääsmatult kõik keemia seaduspärasused,
pole olemas ühtegi „orgaanilist” või „anorgaanilist” looduseadust.

Erinevus on eelkõige selles, et tuntud orgaaniliste ühendite arv ületab mitme-
kordselt kõigi teiste elementide ühendite kogusumma. Seepärast on otstarbekas
vaadelda orgaanilisi aineid eraldi õppeaine raamides. Ka rakendatakse mõningaid
uurimismeetodeid, teooriaid ja lähenemisviise orgaanilises ja anorgaanilises kee-
mias erinevas ulatuses, mis aga ei tähenda, et neid poleks üldse võimalik kasutada
„teise” keemia valdkonnas.

Niisiis, orgaanilised ained koosnevad peamiselt süsiniku ja vesiniku aatomi-
test. Nende molekulid võivad sisaldada ka hapniku, lämmastiku ja halogeenide
aatomeid: C, H, O, N, Hal. Selliseid ühendeid nimetatakse tavaliselt (päris) orgaa-
nilisteks aineteks

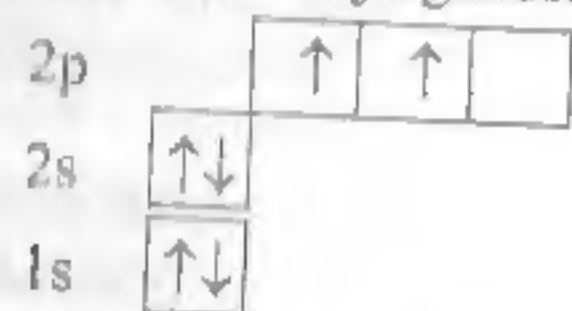
Peale selle võivad orgaanilised ühendid sisaldada veel räni, fosfori, väävli, me-
tallide ja teiste elementide aatomeid. Kui need on vahetult seotud süsiniku aatomi-
ga, siis on tegemist heteroorgaaniliste ühenditega (kr. k. *heteros* – teine, muu). Nii
on olemas räniorgaanilised, fosfororgaanilised, metallorgaanilised jt. ühendid. Pane
tähele, et heteroaatom on neis kõigis seotud süsiniku aatomiga. Seepärast on naat-
riumatsetaat CH_3COONa lihtsalt äädikhappe sool, mitte aga naatriumorgaaniline
ühend. Samuti pole klorofüll metallorgaaniline ühend, kuna magneesium on tema
molekulis seotud lämmastiku, mitte süsiniku aatomitega.

Koolikeemia kursusesse heteroorgaanilised ühendid kahjuks ei mahu, kuigi
nende tähtsus tänapäeva keemias ja tehnoloogias on suur. Meie keskendume orgaa-
nilise keemia põhijoontega tutvumisele, selleks piisab tavalistest orgaanilistest
ühenditest.

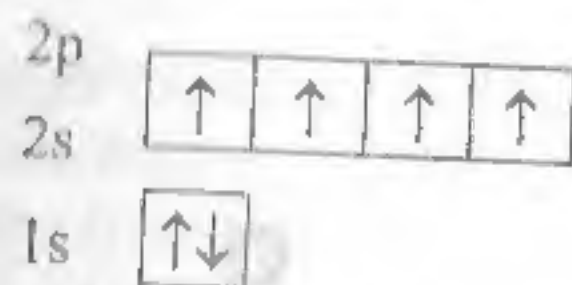
1.2. SÜSINIKU AATOM MOLEKULIS

Orgaanilise keemia eraldamine omaette teadusharuks ja õppeaineaks on tingitud süsinikuühendite paljususest. Põhimõtteliselt on võimalike süsinikuühendite arv lõpmata suur. Selle põhjuseks on süsiniku võime moodustada pikki, kasvõi lõpmata pikki ahelaid, mis omakorda võivad olla hargnenud, tsüklilis sulgunud, teiste elementide aatomitega seotud jne. Ka mõned teised elemendid võivad moodustada ahelaid, kuid selliste ahelate püsivus on palju väiksem.

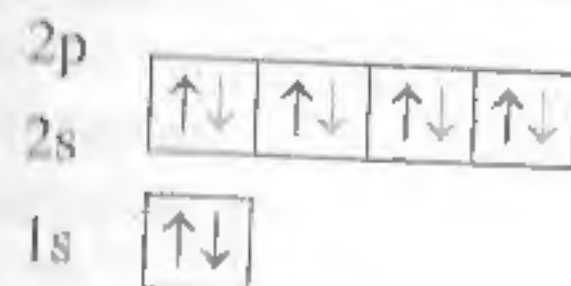
Süsiniku omadus moodustada väga püsivaid süsinik-süsinik sidemeid tuleneb selle elemendi aatomi ehitusest. Vabas süsiniku aatomis on kuus elektroni energia poolest jaotunud järgmiselt:



Seotud, s.o. ühendis oleva süsiniku aatomi elektronstruktuur on teisiti organiseeritud. Selleks on mitu võimalust. Kõige püsivamas, nn. sp^3 -olekus (loe: es-pee-kolm) on süsiniku elektronid paigutatud nii:

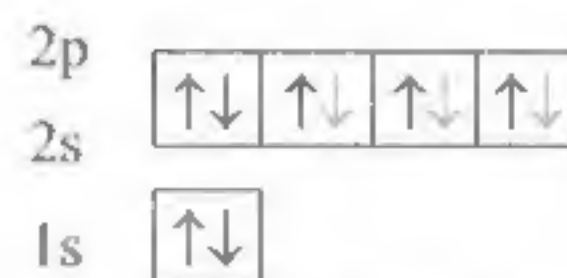


Kuid selline süsiniku „oma” elektronide jaotus on stabiilses olekus võimalik ainult siis, kui orbitaalid („kastikesed” pildil) on täidetud teiste aatomite elektronide osavõtul. Kuigi füüsika õpetab, et ühesuguse energiaga elektrone ei saa eristada, veel vähem märkida, tähistame selguse huvides „võõrad” elektronid punasega:

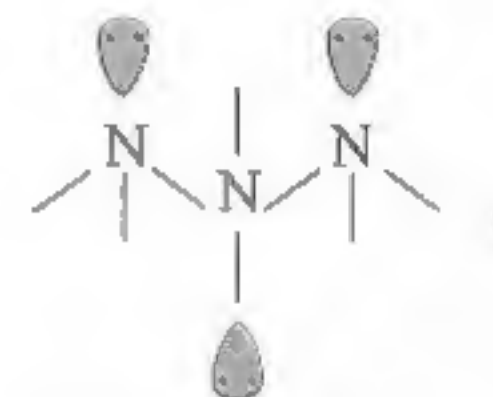


Osutub, et sp^3 -olekus asub süsiniku aatomi teisel elektronihil väga püsiv kaheksast elektronist koosnev konfiguratsioon, just selline, nagu on väärisgaasil neonil. Siin ongi süsiniku imelise eripära põhjus.

Kas teiste elementide puhul pole see võimalik? Süsiniku lähim naaber on lämmastik. Tema jaoks saame elektronstruktuuri kujutada nii:

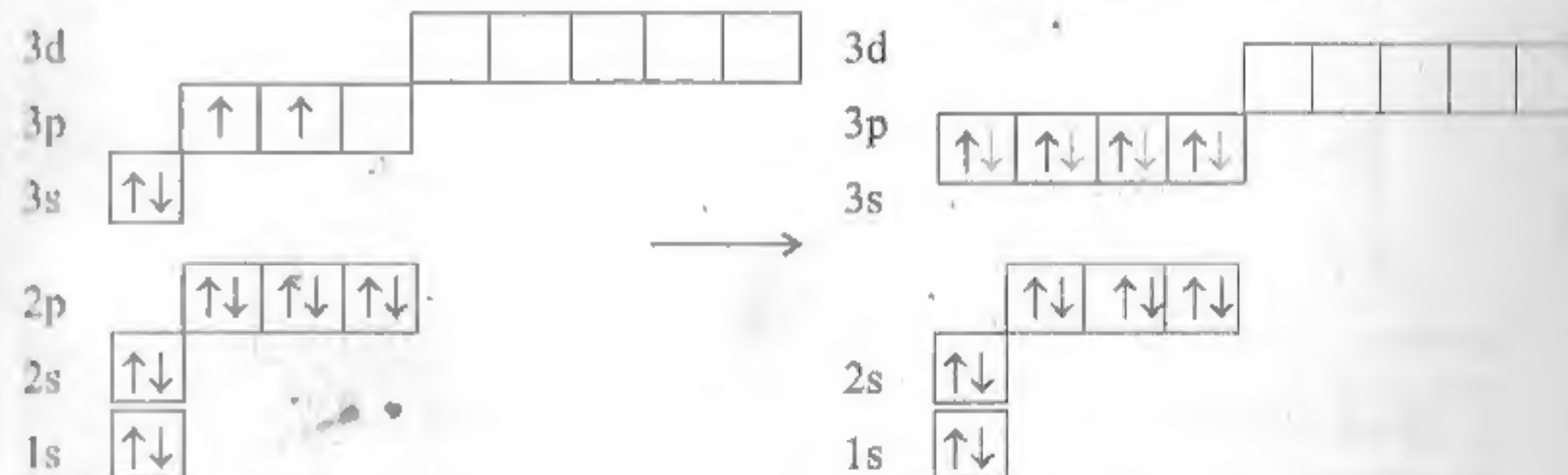


Näeme, et lämmastiku aatomil on teises elektronihis ühel orbitaalil vaba, s.t. sideme moodustamiseks kasutamata elektronipaar. Kui tekikski lämmastik-lämmastik sidemetega ahel



tõukuksid need elektronidega täidetud orbitaalid sedavõrd, et selline ahel ei suudaks püsida. Veelgi suurem tõukumine esineks hapniku korral (kaks elektronipääri igal aatomil).

Süsiniku analoog kolmandas perioodis on räni. Siin on pilt järgmine:



Osutub, et kolmandal elektronihil ei ole d-orbitaalide tõttu kaheksaelektroniline konfiguratsioon nii püsiv kui süsinikul. Siin oleks tarvis krüptooni 18-elektronilist kihti. Seepärast ei ole Si-Si-Si ahelad püsivad ning räni ühenditele on iseloomulikum räni-hapnik ahel -Si-O-Si-O-, kus hapniku elektronid aitavad räni tühje d-orbitaale osaliselt täita ja sellega sideme stabiilsust tõsta.

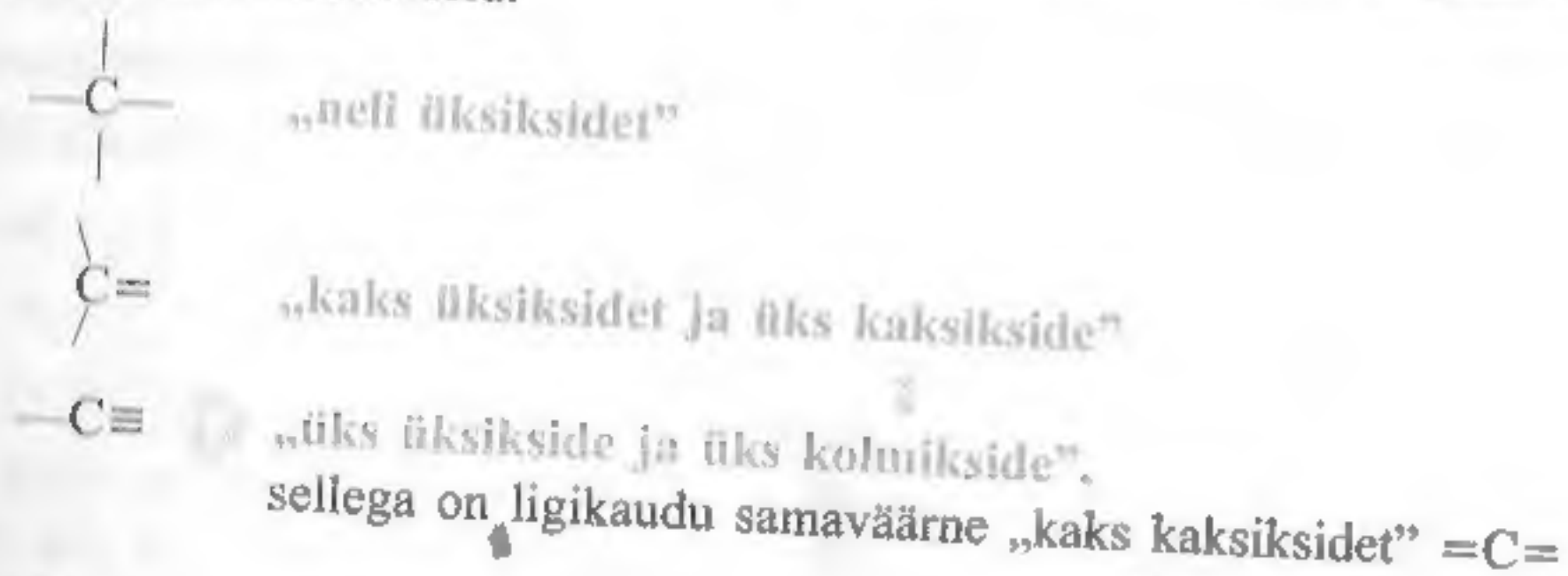
Sellist arutelu võiksime jätkata. Ikkagi jõuame järeldusele, et süsinik on sobivaim element suurte molekulide ehitamiseks. Seepärast pole jahuslik, et elu kogu oma mitmekesisuses on rajatud just süsiniku keemiale. Selle lihtsaks põhjuseks on süsiniku aatomi ehitus.

Süsiniku aatomi ehitusest tuleneb orgaanilise keemia jaoks oluline reegel:
süsiniku valents* orgaanilistes ühendites on alati neli.

Teiste „orgaaniliste” elementide (lämmastiku ja hapniku) tüüpilised valentsid on kolm ja kaks. Siiski ei tohi unustada, et nad on teise perioodi elemendid ja seepärast on nende maksimaalne valents samuti neli. See tuleb ilmsiks näiteks ka ammooniumkatiooni ehitusest.

Arvestades tähtsamate elementide tüüpilisi valentse – **vesinikul üks, hapnikul kaks, lämmastikul kolm, süsinikul neli**, võime nende aatomeid omavahel sidudes mõtteliselt ehitada igasuguseid orgaanilisi ühendeid.

Valentsid võivad teostuda nii, et aatomid on omavahel ühendatud ühekordsete kovalentsete sidemetega (2 elektroni osavõtul), kuid võimalikud on ka kahe- või kolmekordsed kovalentsed sidemed (vastavalt nelja või kuue elektroni osavõtul). Niisugusel põhimõttel rajaneb orgaanilise keemia kiri – struktuurivalemid –, mis kujunes eelmise sajandi lõpuks ja on kasutusel tänapäevani. Kirja elementideks on aatomite ja sidemete sümbolid. Süsiniku jaoks saame kasutada järgmisi kirjaühikuid ehk valentsmudeleid:



Need valentsmudelid tähistavad tõepoolest kolme eri sorti süsiniku aatomit, mis erinevad üksteisest elektronstruktuuri poolest. Öeldakse, et need on süsiniku erinevad valentsolekud.

Süsinikul on kolm valentsolekut

Vesinikul on üks valentsolek —H, hapnikul kaks: —O— ja =O ning lämmastikul kolm: —N—, =N— ja $\equiv N$.

* valents näitab, mitu sidet võib antud aatomil olla. Kovalentsete ühendite juures on valentsi mõiste otstarbekohane, kuid iooniliste ühendite korral pole selle järjekindel kasutamine võimalik.

Klassikaliste struktuurivalemite põhieelduseks on, nii nagu seda usuti olevat selle kirjasüsteemi loomise ajal, et sidemed on täisarvkordsed. Nüüd me teame, et see pole alati nii ja paljudel juhtudel ei kajasta klassikalised struktuurivalemid elektronide tegelikku jaotust molekulis. Samuti ei peegelda klassikalised struktuurivalemid molekulide ruumilist ehitust. Ometi ei ole meil teist nii lihtsat kirjasüsteemi, mis korraga näitaks küllalt õigesti molekuli struktuuri kuuluvaid aatomeid ja seda, millised neist on omavahel keemiliste sidemetega ühendatud. Vaatamata mõnede puudustele on klassikaline struktuurivalem ikka veel keemiku tähtsaim tööriist ning järgnevalt õpime seda kirja lugema ning kasutama.



FRIEDRICH WÖHLER (1800–1882). Õppis arstiks, kuid sai keemiateadlaseks, oli professor Berliini ja pärast Göttingeni ülikoolis (1836 kuni surmani). Tema panus anorgaanilise keemia arengusse oli suuremgi kui orgaanilise keemia alal. Kirjutas mitu omal ajal kõrgelt hinnatud keemiaõpikut.



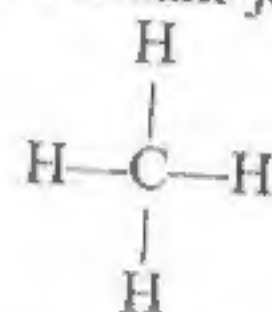
JUSTUS VON LIEBIG (1803–1873) oli mõneti suuremgi teadlane kui tema hea sõber F. Wöhler. Koolis õppis nigelalt, sest kodus tegeles peamiselt keemiakatsetega, mis vahel lõppesid paugu ja pahandusega. Õppis mitmes kuulsas ülikoolis, sai juba 24-aastaselt professoriks Giesseni ülikoolis, kus õpetas 28 aastat ja seejärel Müncheni ülikoolis kuni surmani.

Liebig sai varakult tuntuks põhjapanevate avastustega orgaanilise keemia alal. Uuris ka anorgaanilist ja agrokeemiat. Avastas muu hulgas taimede mineraalse toitumise, pannes sellega aluse mineraalväetiste kasutamisele. Oli tunnustatud pedagoog, suur hulk maailmakuulsaid keemikuid on Liebigi õpilased. Asutas 1832. a. teadusajakirja, mis ilmub tänapäevani (”J. Liebigs Annalen der Chemie”).

2 ALKAANID

2.1. TETRAEEDRILINE SÜSINIK

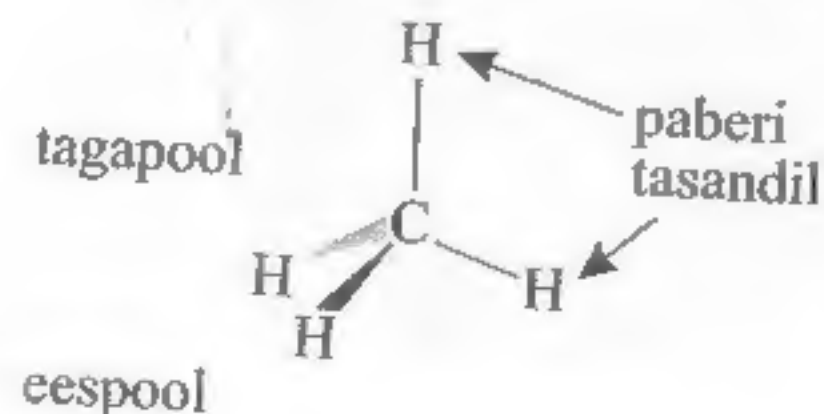
Alustame süsiniku aatomist, mis on seotud nelja ühesuguse või erineva aatomiga. Teisiti öeldes, see süsiniku aatom teostab oma valentsi nelja üksiksideme kaudu. Kõige lihtsam molekul, mis sisaldab niisugust süsiniku aatomit, on metaan CH_4 . Klassikaline struktuurivalem esitab metaani järgmiselt:



Side süsiniku ja vesiniku aatomi vahel metaanis või sellega sarnases ühendis on σ -side. See on kovalentne side. Elektrone, mis võtavad osa σ -sideme moodustamisest, nimetatakse σ -elektronideks. Need elektronid asuvad σ -orbitaalil, mis on üksteisega seotud aatomite ühine orbitaal. Kreeka täht σ vihjab sellele, et elektronide energia on lähedane s-elektronide energiale, σ -orbitaal pole aga aatomi s-orbitaal, vaid nn. **molekulorbitaal**. σ -side võib ühendada ka süsiniku aatomeid omavahel, samuti süsiniku aatomeid teiste elementide aatomitega.

Süsiniku aatomi olekut, milles ta on seotud nelja σ -sideme kaudu teiste aatomitega, nimetatakse sp^3 -valentsolekuks ja sellist süsiniku aatomit nimetatakse teaduslikus keeles **sp^3 -süsinikuks**. Jätame tähise sp^3 meelde. Tema päritolu ei ole praegu oluline.

Eespool toodud metaani struktuurivalem on kahemõõtmeline, trükituna paberi tasandile. Tegelikult on metaani molekul ruumiline, kolmemõõtmeline. Vaata metaani molekuli kujutisi.



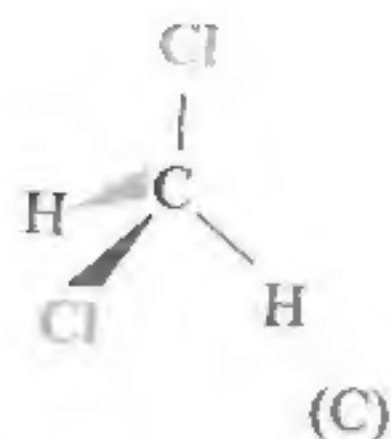
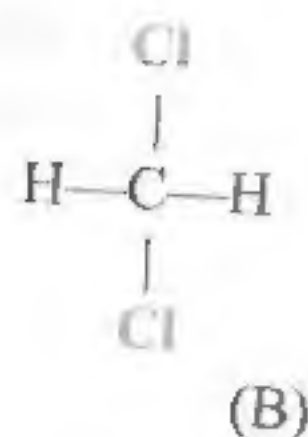
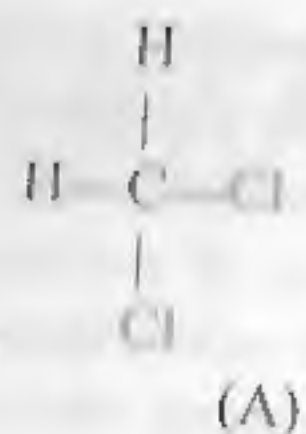
Esimene neist on nn. ruumi täitev mudel. Sellisena võiks metaani molekuli paista „väljastpoolt”, kuna me oletatavasti ei saa vaadata läbi tema elektronkatte. Järgmisel pildil püüame piiluda molekuli sisse. Kriipsud aatomituumade vahel tähistavad sidemete suundi, s.o. nende paiknemist ruumis. Näeme, et σ -sidemed hargnevad süsiniku aatomi juures ühtlaselt, nendevahelised nurgad on võrdsed. See on ootuspärane, sest sidemeid moodustavad ju elektronid. Elektronid tõukuvad omavahel. Nelja sideme nelja orbitaali (elektronpilve) jaoks on kõige rahuldavam lahendus paikneda ruumis üksteisest võrdsetel kaugustel, seega siis sidemetevahelise nurgaga umbes 109° .

Kui sp^3 -süsinik on seotud nelja ühesuguse aatomiga (nt. metaanis vesiniku aatomitega), on kõik sidemed ühepikkused. Siis võib seda molekuli käsitleda nii, nagu asuksid süsinikuga seotud aatomid kolmnurkse püramiidi – tetraeedri tippudes ja süsiniku aatom selle keskel. Kolmas kujutis esitab metaani molekuli ruumilise struktuurivalemi abil. Kuna paber on kahemõõtmeline, tuleb mõnedes kujutus-elementides kokku leppida. Pidevad jooned tähistagu sidemeid, mis asuvad paberi tasandil. Must ettepoole laienev joon näitab sidet, mis ulatub paberi tasandist meie suunas (perspektiivkujutis!) ja hall rasterkiil sidet, mis asub paberi tasandi taga. Püüest väikest harjutamist suudame niiviisi kujutada ruumilisi molekule tasapinnal ja vastupidi – tajuda nende ehitust tasapinnalise joonise abil.

Metaani molekuli seesuguse ehituse tõttu nimetatakse sp^3 -süsinikku (nelja üksiksidemega süsinikku) tetraeedriliseks.

sp^3 -süsinik on tetraeedriline süsinik

sp^3 -süsinik on tetraeedriline kõigis ühendites. Kui sidemed polegi ühepikkused, sihivad nad ikkagi mõttelise tetraeedri tippudesse. Ettekujutus tetraeedrilisest süsinikust ja molekulide ruumilisest ehitusest ei tulnud lihtsalt. Metaani klassikaline struktuurivalem näitab vaid, et süsinik on üksiksidemete abil seotud nelja vesiniku aatomiga. Selle kirjasüsteemi tekkeajal metaani molekuli ehitusest rohkem ei teatud. Arusaamisele tema ruumilisest ehitusest viis mitu erinevat loogilist arutelu. Igatühe taga oli hulk visa ja aeganõudvat eksperimentaalset tööd. Üks olulisematest on järgmine. Kui metaan oleks tasapinnalise struktuuriga, peaks diklorometaanil olema kaks vormi (kaks isomeeri), A ja B:

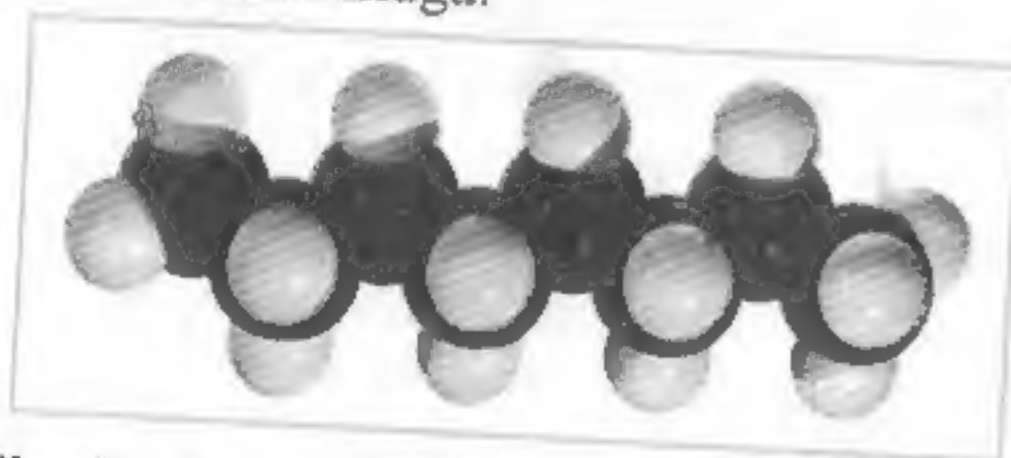


Need vormid peaksid olema erinevate omadustega, kuna kloori ja vesiniku aatomite paiknemine süsiniku ümber on erinev ja seetõttu on erinev ka nende omavaheline vastastikmõju. Mitte kuidagi ei õnnestunud selliseid isomeere avastada. Parima seletuse andis tetraeedriline struktuur C: kuidas me ka ei tõstaks ringi kloori aatomeid selles kujundis, nende omavaheline kaugus, samuti kaugus vesiniku aatomitest jääb ikka ühesuguseks.

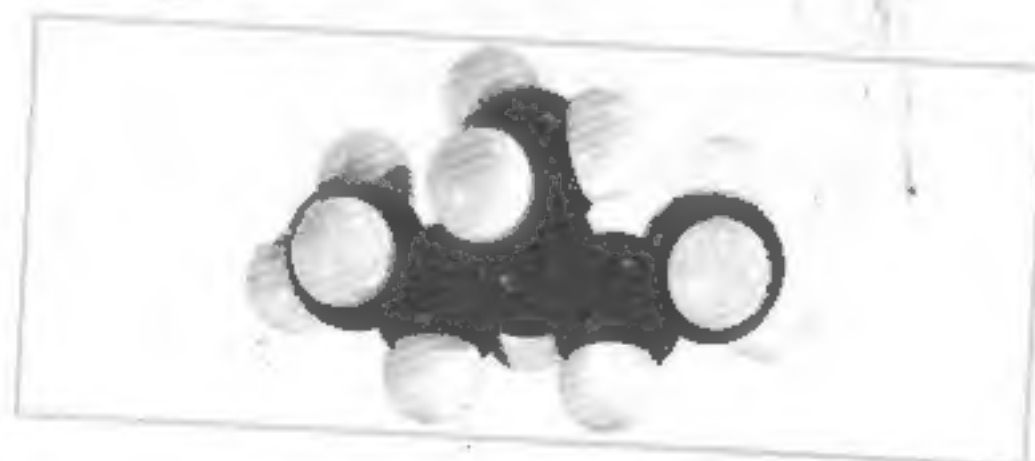
Tetraeedrilise süsiniku mõiste ja sellest tulenevad järeldused sõnastasid enam-vähem üheaegselt (1874–1875) prantslane J.A. Le Bel ja hollandlane J.H. van't Hoff. Üksiti pandi alus uuele teadusharule – stereookeemiale –, mis tegeleb molekulide ruumilise ehituse uurimisega. Eriti oluline on stereookeemia biokeemia jaoks.

Ühendis võib mitu tetraeedrilist süsinikku olla omavahel seotud. Siis on meil tegemist **süsinikahelaga**. Selline ahel võib olla mõne süsiniku pikkune, aga võib olla ka väga pikk, koosnedes sadadest või tuhandetest süsiniku aatomitest. Süsiniku ülejäänud valentsid on küllastatud vesiniku või mõne muu elemendi aatomitega.

Süsinikahel võib olla **hargnemata**. Välja arvatud otsmised aatomid, on iga süsinik seotud kahe naabersüsinikuga:



Süsinikahel võib olla **hargnev**. Hargnemiskohtades on süsinik seotud kolme või nelja naabersüsinikuga:

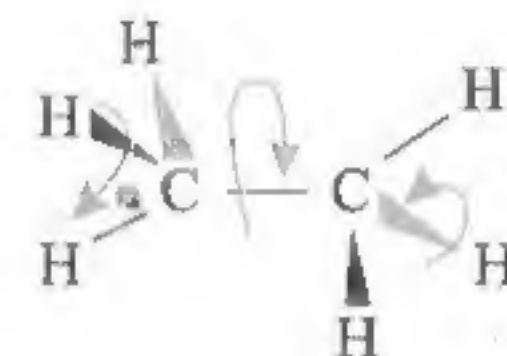


2

Süsinikahel võib olla tervikuna või osaliselt ringiks suletud. Selline ühend on tsükliline:



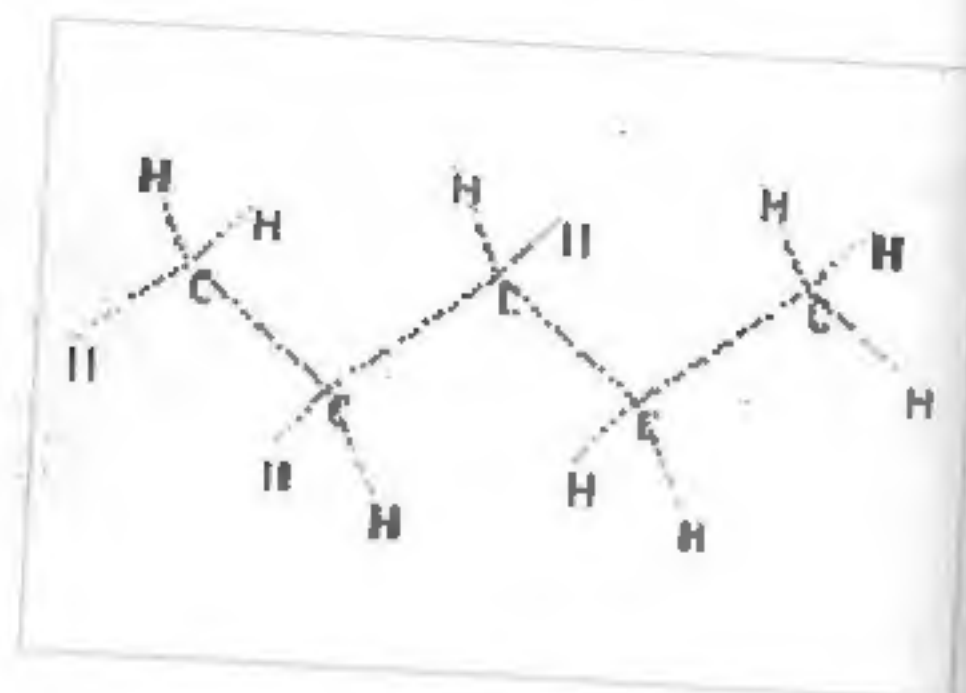
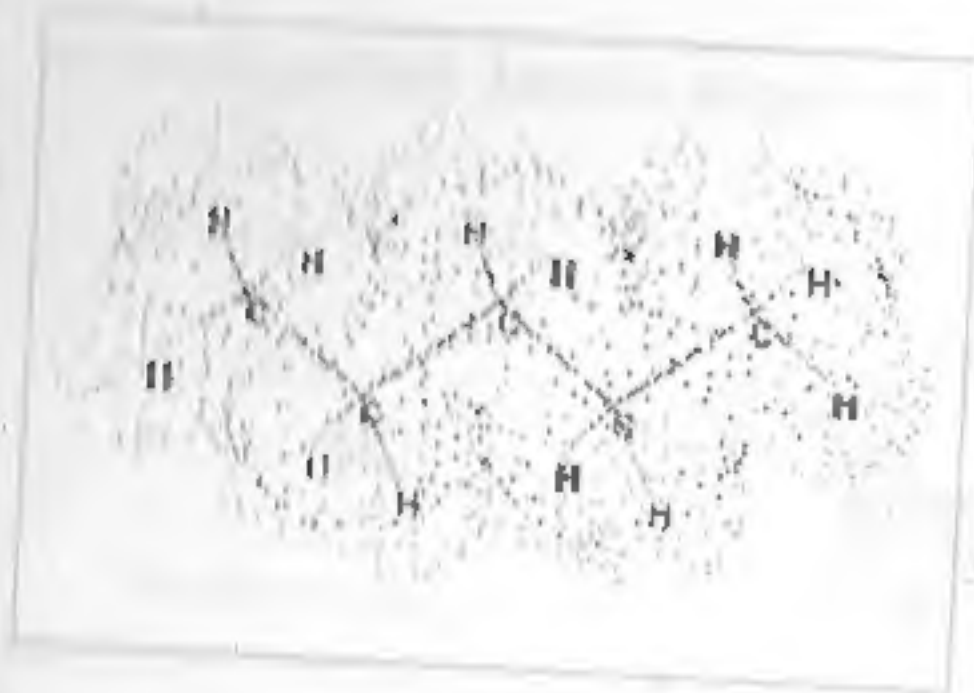
Üks σ -sideme eripäradest seisneb selles, et ta ühendab aatomeid just nagu varras või telg, mille ümber aatomid või aatomite rühmad võivad vabalt pöörelda, ja seda nad teevadki:



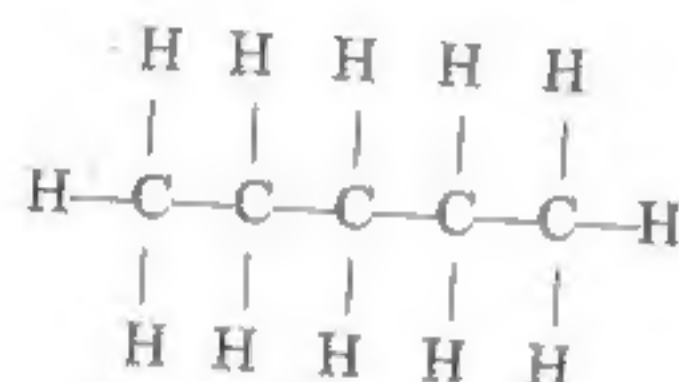
Pikemad süsinikahelad võivad sel viisil võtta väga erinevaid kujusid, mida nimetatakse **konformatsioonideks**.



Ühes kujutatud konformatsioonidest on kõik aatomid üksteisest maksimaalselt võimalikul kaugusel. Teises on aga molekuli eri osad üksteisele väga lähedale, peaaegu kokkupuutumiseni pööratud. Aatomitel on elektronkatted, need aga tõukuvad üksteisest. Tõukumisjõud on seda suurem, mida lähemale aatomid omavahel viiakse. Loomulikult eelistab molekul sellist kuju e. konformatsiooni, kus tõukumised ja seega ka molekuli energia on minimaalsed. Selline ongi vasakpoolne konformatsioon meie pildil. Parempoolne on energaetiliselt kõige ebasoodsam ja molekul võtab sellise kuju väga harva. Loomulikult on võimalikud ka mitmesugused vahepealsed olekud. Soodsaimas konformatsioonis on süsinikahel siksakilise ehitusega, selline on ka tema projektsioon tasandile.



Ajaloolistel põhjustel ja mõneti ka trükitehnilise mugavuse tõttu on struktuurivalemites süsinikahel kujutatud lineaarsena, mis ei vasta tegelikkusele.



Meie ei peaks laskma end sellest häirida. Nüüd oskame struktuurivalemitest välja lugeda molekuli tõelist kuju.



JACOBUS HENDRICUS VAN'T HOFF (1852–1911) oli Amsterdami ja hiljem Berliini ülikooli professor. Sai 1901. a. Nobeli preemia. Tema nime kannab suur hulk füüsikalise keemia võrrandeid, seadusi ja teooriaid. Van't Hoff oli unistaja tüüpi, vaikne ja väga tagasihoidlik inimene. Mõned tema tehtud avastused seoti juhuslikult teiste teadlaste nimedega (nt. Le Chatelier' printsiip), kuid ta ei pannud seda kunagi pahaks.

2.2. VALEMID JA STRUKTUURIVALEMID

Süsiniku aatomid on omavahel ja teiste elementide aatomitega seotud peaaegu alati kovalentsete sidemete abil. Seepärast on orgaanilise keemia objektiks enamasti molekul.

Molekuli ehitust väljendatakse valemite abil. Valemide on mitut liiki ja nad kirjeldavad molekuli struktuuri erineva täpsusega.

Summaarne valem (molekulvalem) näitab, kui palju ja milliseid aatomeid molekulis on. Summaarne valem ei ütle, kuidas aatomid on omavahel seotud.

Struktuurivalem kirjeldab molekuli ehitust.

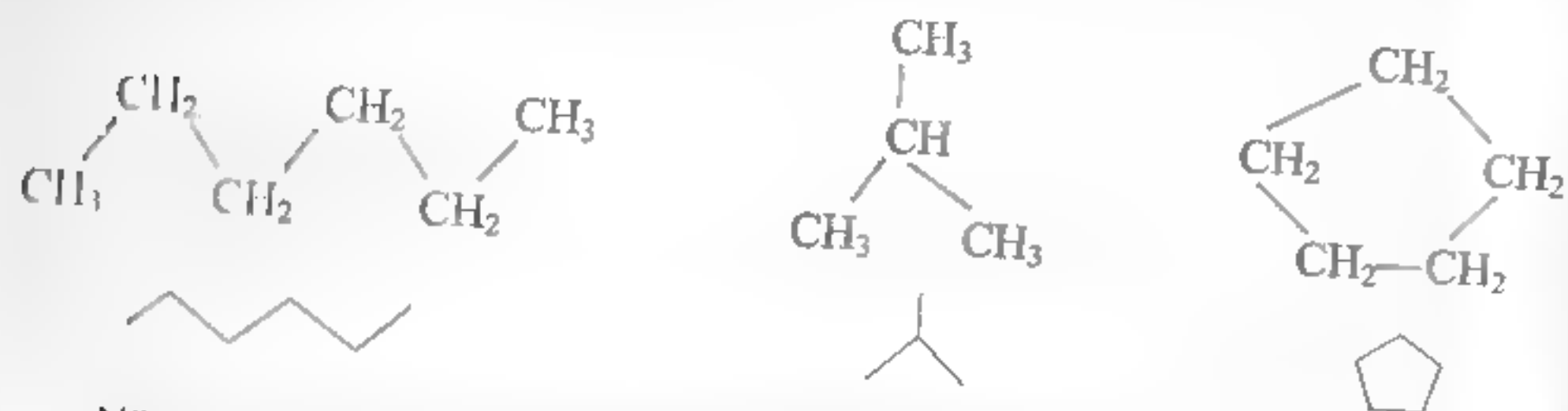
	METAAN	ETANOOL	PIIMHAPE
Summaarne valem	CH_4	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$
Lihtsustatud struktuurivalem	CH_4	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{CH}_3\text{CHOHCOOH}$
Klassikaline e. tasapinnaline struktuurivalem			
Ruumiline struktuurivalem			
Molekuli ruumi täitev mudel (hapniku aatomid on punast värvi)			

Lihtsustatud struktuurivalem näitab, millised aatomite rühmad on omavahel seotud. Ta ei ära kogu informatsiooni, kuid mahub hästi ühele reale.

Tasapinnaline struktuurivalem näitab, millised aatomid ja milliste sidemete-ga on omavahel seotud. Ta on klassikaline selles mõttes, et on peaaegu muutumatul kujul kasutusel juba alates möödunud sajandist. Kuigi tasapinnaline struktuurivalem ei kajasta molekuli ruumilist ehitust, on ta siiski kõige sagedamini kasutatav.

Ruumilised struktuurivalemid, mida võib joonistada mitmel viisil, püüavad anda ettekujutuse molekuli ruumilisest ehitusest. Peale kirjeldatud struktuurivalemite kasutatakse orgaanilises keemias molekulide graafilisi kujutisi, mida võib ka struktuurivalemitega käsitleda.

Molekuli graafiline kujutis lähtub süsinikahela projektsioonist tasandile.



Näeme, et graafiline kujutis sarnaneb kiirkirjaga. Ta on ülevaatlilik ja lihtne kirjutada. Graafiliste kujutiste kasutamisel tuleb silmas pidades alljärgnevat.

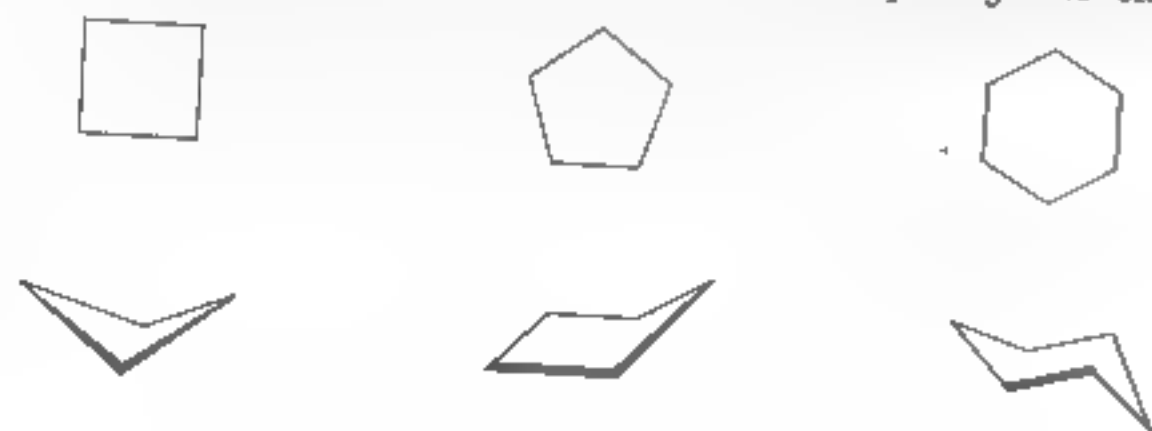
Sirglõik tähistab sidet kahe aatomi vahel. Süsinikke eraldi ei märgita. Kriipsu ots või murdekoht süksakil ongi süsiniku aatom. Ka vesinikke ei märgita. Neid tuleb juurde mõelda vastavalt süsiniku valentsile. Teised elemendid tähistatakse keemiliste sümbolitega.

NÄIDE.



See on propanool, $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{OH}$. Süksakjoone alguspunkt vastab süsinikule, mille kolm valentsi on vabad, seega kujutab see punkt CH_3 -rühma. Järgmised kaks punkti (ahela murdekohad) kujutavad $\text{—CH}_2\text{—}$ rühmi. Viimane sirglõik tähistab sidet süsiniku ja hapniku vahel. Kriipsu teises otsas ei ole süsinikku, sest sinna on ju kirjutatud —OH rühm.

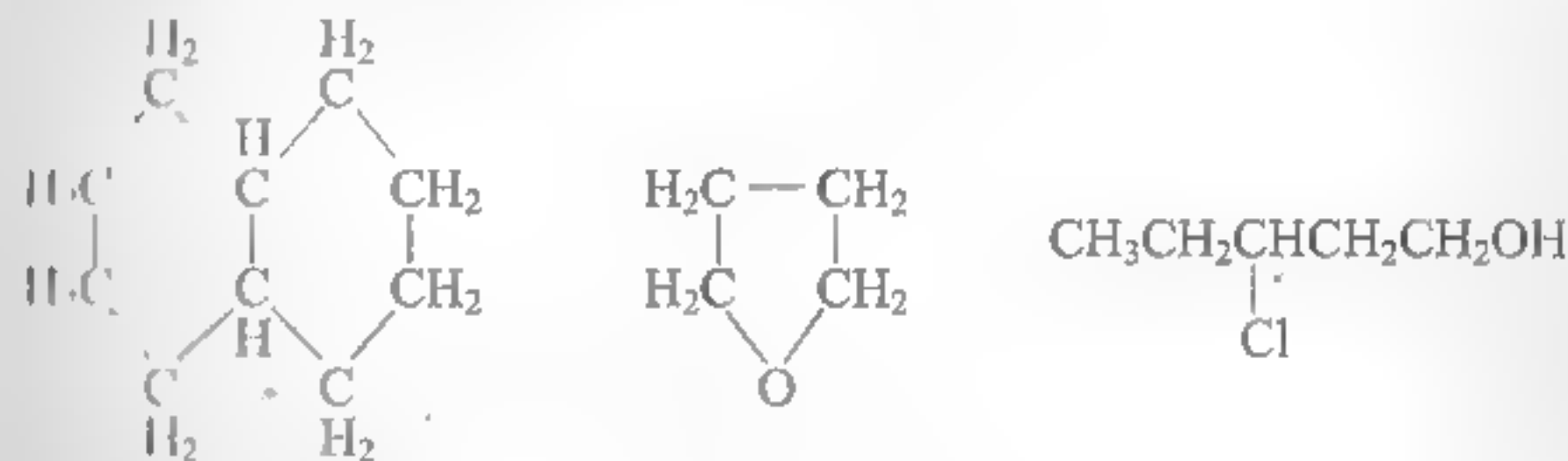
Eriti mugav on graafiliselt kujutada tsüklilisi molekule. Tavaliselt tähistavad tsüklilisi molekule vastavad korrapärased hulknurgad, kuid arvesse võttes tegelikke sidemetevahelisi nurki ja molekuli konformatsioone oleks õigem kujutis selline, nagu allumises reas. Meie väliku määrab see, mida parajasti tahame rõhutada.



Erinevate struktuurivalemite definitsioonide päheõppimisel ei ole tähtsust, kuid valemite kasutamist peame harjutama. Struktuurivalemid on orgaanilise keemias küt. Kirjaoskus tuleb tingimata omandada ja selleks peab tähestiku pähe õppi-

ÜLESANDED

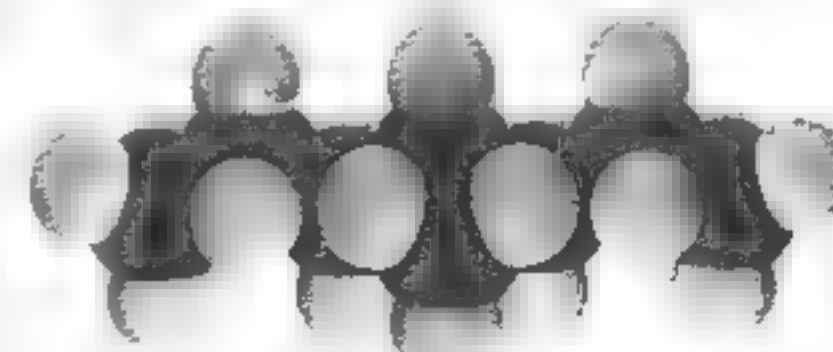
1. Mida tähendab nimetus „tetraeedriline süsinik“?
2. Miks on tetraeedriline ehitus sp^3 -süsiniku jaoks soodsam kui tasapinnaline?
3. Milline erinevus on σ -orbitaalil ja s-orbitaalil? Mille poolest erinevad σ -elektronid ja s-elektronid? Too näiteid σ -sidemetest molekulides!
4. Tunda propanooli graafiline kujutis vesinikega nõnda, et saaksid ruumilise struktuurivalemi! Pea silmas tetraeedrilise süsiniku geomeetria! Kirjuta võrdluseks ka tasapinnaline struktuurivalem!
5. Kujuta need struktuurid graafiliselt.



6. Kirjuta tasapinnalised struktuurivalemid.



7. Kujuta süsivesiniku molekul graafiliselt ja tasapinnalise struktuurivalemiga.



2.3. ALKAANID JA NENDE NOMENKLATUUR

Orgaanilised ühendid, mis koosnevad ainult süsiniku ja vesiniku aatomitest, on **süsivesinikud**.

Süsivesiniku molekul sisaldab süsinikahelat. Ahela ehituse järgi jaotatakse süsivesinikud ning kõik teised orgaanilised ühendid alifaatseteks ja tsüklilisteks.

Alifaatsed orgaanilised ühendid ei sisalda tsükleid. Tsükliliste ühendite süsinikahelas on üks või mitu suletud ringi, tsükliit.

Ainult tetraeedrilist e. sp^3 -süsinikke sisaldavad süsivesinikud on **alkaanid**. Alkaanis süsinikahelas on kõik aatomid omavahel seotud σ -sidemete kaudu.

Igal orgaanilisel ühendil, ka igal alkaanil on oma nimetus. Paljudel ühenditel on mitu nimetust. Nagu teistelegi uutele objektidele, andis inimene ka keemilistele ühenditele nimetused juhuslikult, sageli saamisviisist või omadustest lahtudes. Need on **triviaalsed nimetused**. Paljud neist on tänapäevalgi kasutusel, kuna nad on lihtsased, kuid nad ei anna teavet molekuli ehituse kohta. Suurt hulka triviaalseid nimetusi on raske meelde jätta. Keemikutele on olulisemad **süstemaatilised nimetused**, mis kajastavad ühendi keemilist struktuuri. Keeruliste ühendite süstemaatilised nimetused on pikad ja kohmakad, kuid nende põhjal on võimalik ühendi struktuuri täpselt üles märkida.

Aine struktuuri ja nimetust siduvate reeglite kogu on **nomenklatuur**. Aastatuimete jooksul loodi terve rida keemilisi nomenklatuure, millest mõned on praegugi paralleelselt kasutusel. Praktiliselt on kogu maailma keemikute poolt tunnustatud ja ametlikule kasutusele võetud nn. rahvusvaheline ehk IUPAC'i nomenklatuur (International Union of Pure and Applied Chemistry, kõige tähtsam keemikute rahvusvaheline organisatsioon), mille reegleid me nüüd õppima hakkame.

Kui struktuurivalemid on orgaanilise keemia kiri, võiks nomenklatuuri nimetada orgaanilise keemia keeleks. Nende abil suhtlevad keemikud omavahel. Iga orgaanilise keemia õppija peab selle keele teatud tasemel omandama.

Alustame alkaanide nomenklatuurist.

Alkaani tunnuseks on sõnalõpp -aan. Sõnatüvi kirjeldab süsinikahela pikkust. Nelja esimese alkaani (C_1 - C_4) puhul on need sõnatüved *met*(aan), *et*(aan), *prop*(aan) ja *but*(aan) triviaalsed ning tuleks lihtsalt meelde jätta. Alates C_5 kasutatakse kreekaakeelsete arvsõnade tüvesid: pentaan (penta), heksaan (heksa), heptaan, oktaan, nonaan, dekaan jne.

Tsüklilist ahelat tähistab eesliide *tsüklo*:- tsüklobutaan, tsükloheksaan jne.

Hargnenud ahela korral on nimetuse andmine pisut keerulisem. Kõigepealt loome molekuli valemist pikima süsinikahela. Sellele hargnemata ahelale vastav süsivesinik olgu **tüviühend**. Hargnenud ahelaga ühendit käsitleme nii, nagu oleks tüviühendis teatud vesiniku aatomid asendatud süsivesinikrühmadega.



asendusrühmad



pikim süsinik



tüviühend

Alkaanist pärit asendusrühma nimetatakse alküülrühmaks. Alküülrühma nimetuse moodustamiseks lisatakse vastava alkaani sõnatüvele lõpp **-üül**. Mõne keerulise ehitusega asendusrühma jaoks lubatakse kasutada triviaalnimetust.

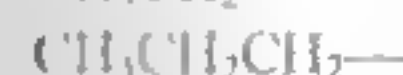
Lavalisemad **alküülrühmad** on järgmised:



metüül-



etüül-



propüül-



isopropüül-



isobutüül-



tert-butüül-



(tertsiaarne



butüülrühm)



metüleen

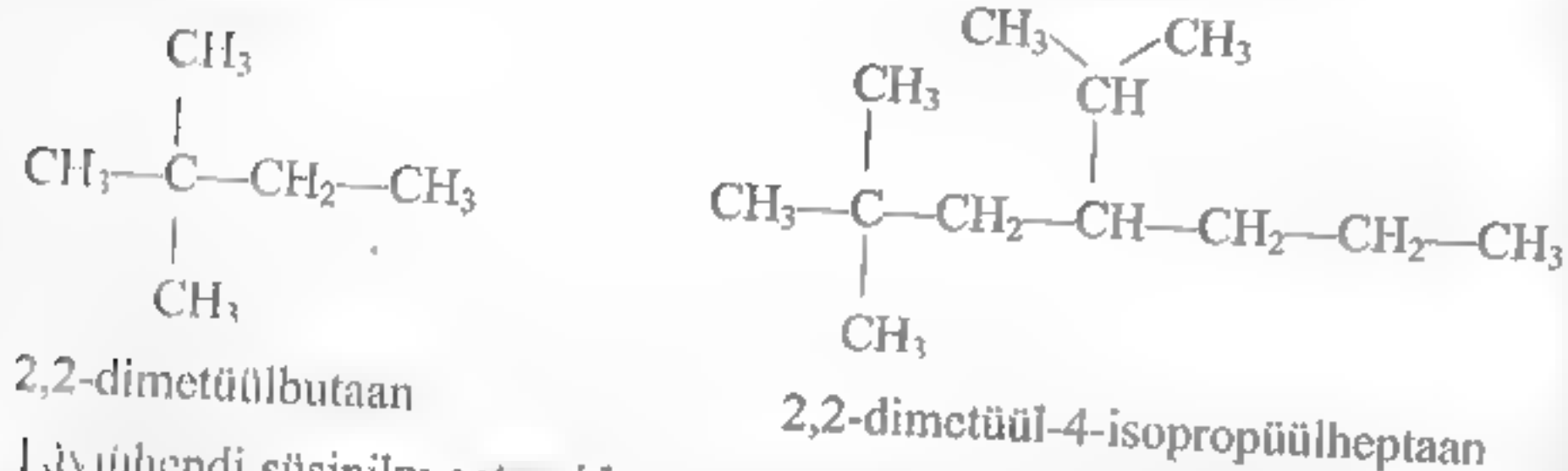
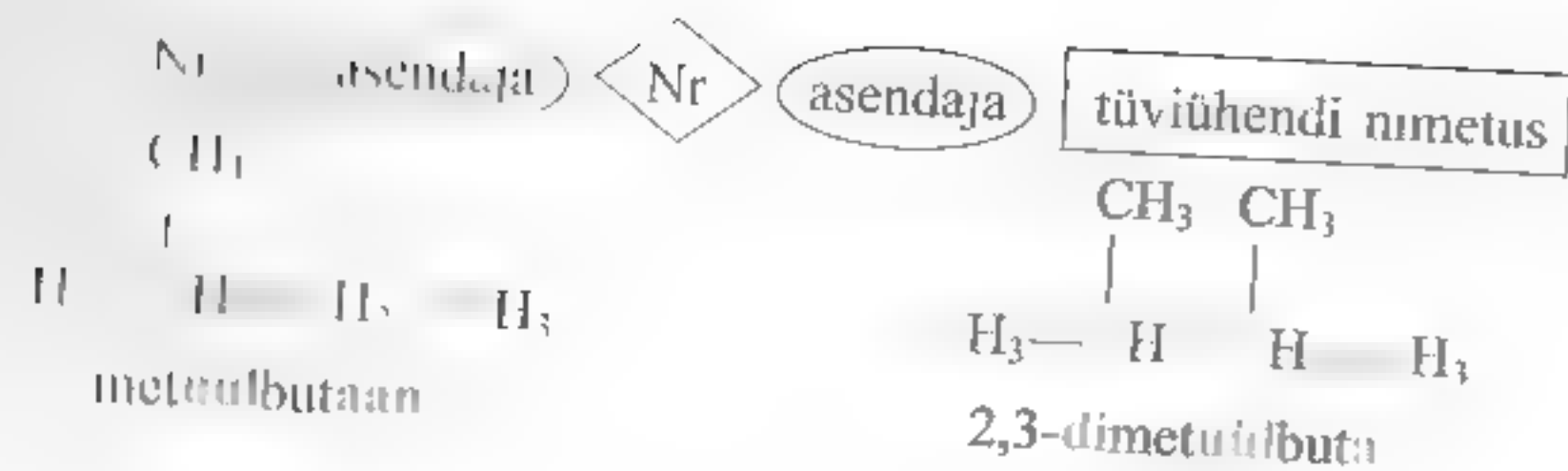
Neid nimetusi ühekorraga pähe õppida pole tarvis. Kasutamisel jäävad nad mehest meelde.

Alküülrühma tähis on R-. Nii sümboliseerib valem

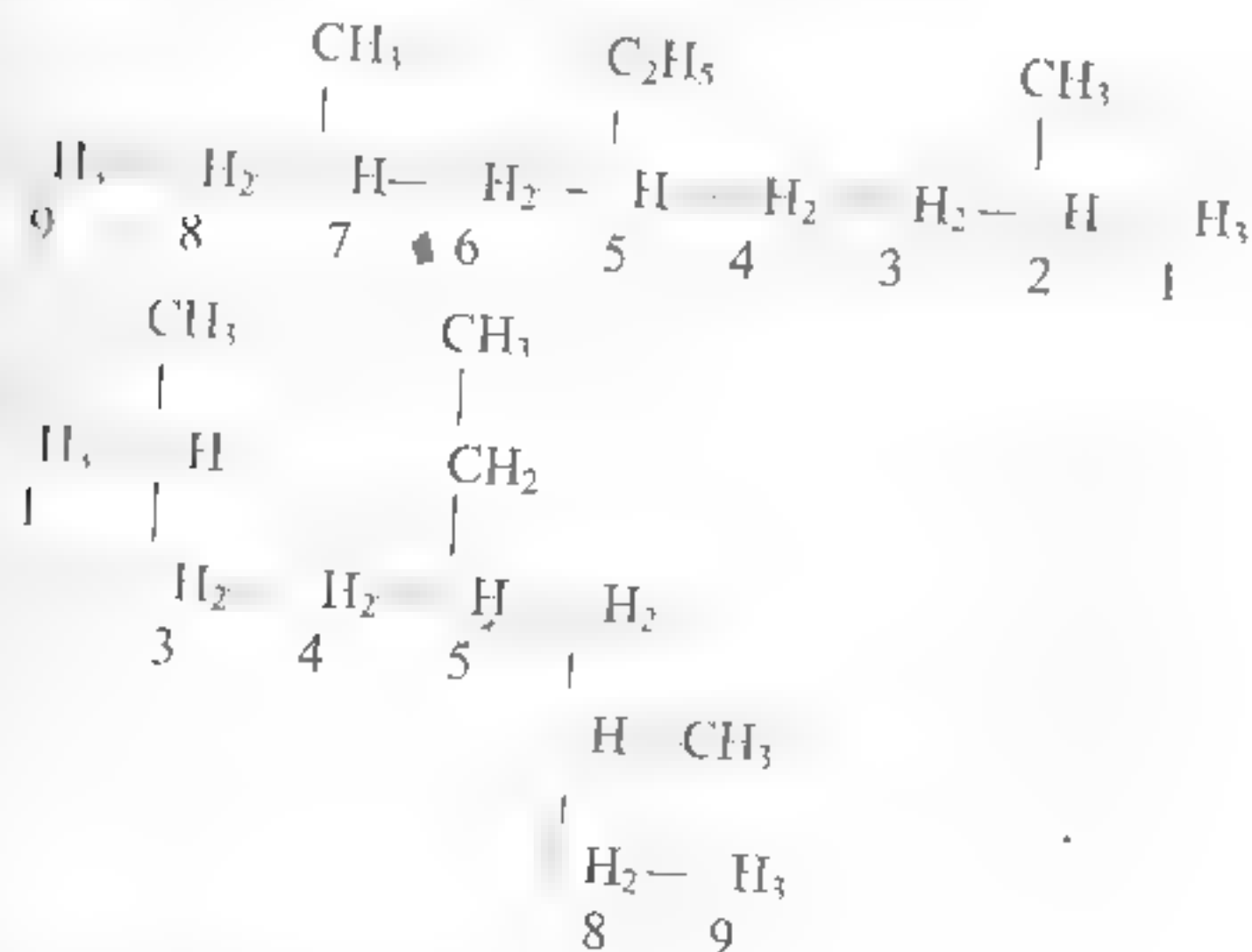


asendatud tsükloheksaani, see ühend võib olla metüülsükloheksaan, propüülsükloheksaan, isobutüülsükloheksaan jne.

Asendusrühmade nimetused paigutatakse tüviühendi nimetuse ette. Mitut ühendit asendusrühma tähistavad eesliited *di*-, *tri*-, *tetra*-, jne. Lõpuks tuleb näidata asendusrühmade tüviühendiga liitumise kohad. Selleks nummerdatakse tüviühendi aatomid järjestikku ning **kohanumbrid** kirjutatakse asendusrühma tähistava aatomi ette.



Tüviühendi süsiniku aatomid nummerdatakse (kas vasakult paremale või paremalt vasakule) nii, et asendusrühmade kohanumbrid oleksid võimalikult väikesed. Pane tähele, et joonistel võime molekuli struktuuri küllalt suvaliselt esitada, seepärast ei tohi lasta end häirida sellest, et tüviühendi ahel ei ole mõnikord horisontaalne. Vaatleme järgmist näidet, kus ühe ja sama aine struktuurivalem on erinevalt üles joonistatud. Sellest aga ei muutu aine keemiline olemus, järelikult tema nimetus ka mitte.

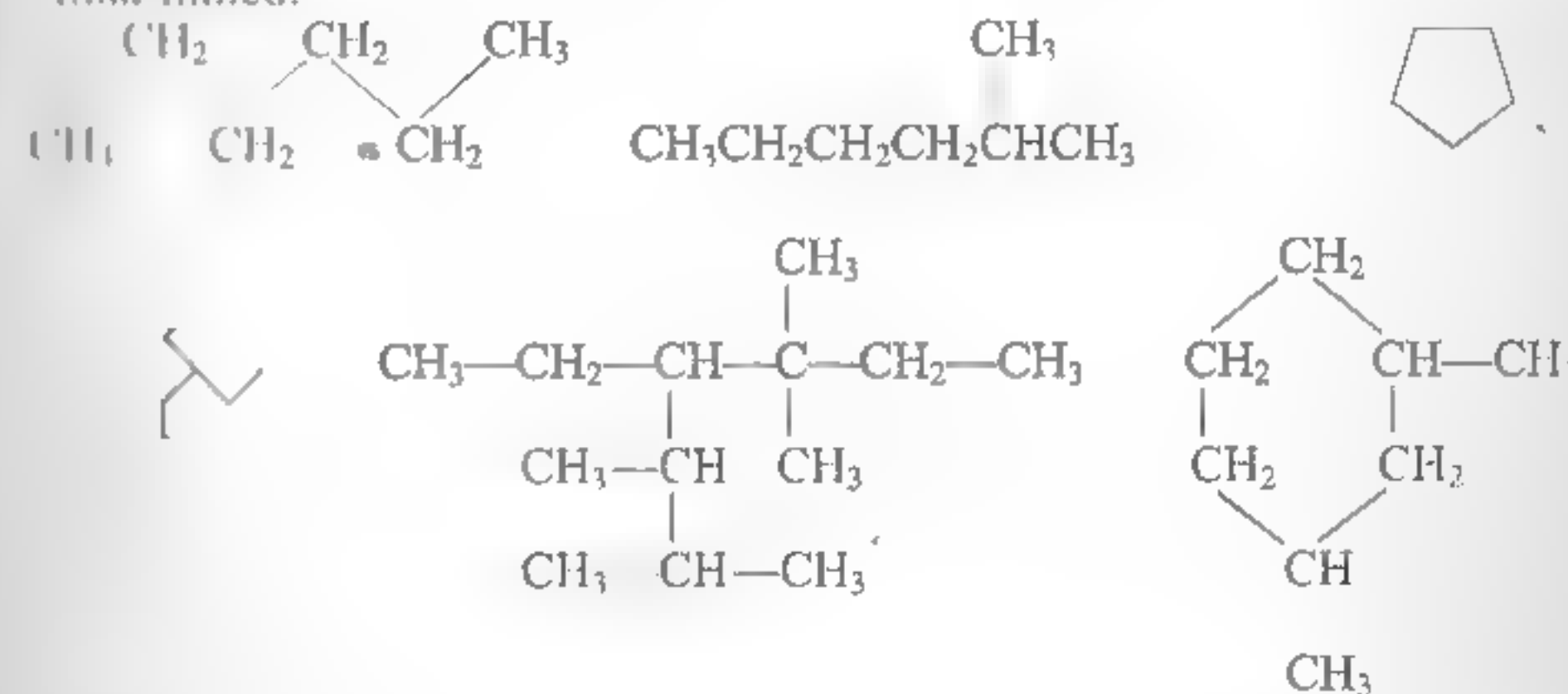


ÜLESANDED

1. Koosta tabel kümne tüvisüsivesiniku jaoks ning säilita kordamiseks.

Tüviühendi arv ahelas	Arvsõna	Alkaani nimetus	Alküülrühma nimetus	Tsükloalkaani nimetus
4
5	penta	butaan pentaan	butüül- pentüül-	tsüklobutaan tsüklopentaan

2. Anna nimed.



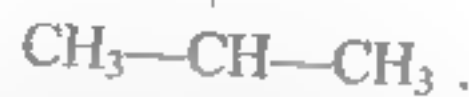
3. Kirjuta struktuurid tasapinnaliste struktuurivalemitega ja graafiliselt:

metüülpropaan
 2,2,4-trimetüülpentaan
 isobutüültsüklopentaan
 1,4-dimetüültsükloheksaan

4. Millised eespool toodud alküülrühmade nimetustest on triviaalsed? Anna neile süstemaatilised nimetused! Seejuures pea meeles, et asendusrühma ahel nummerdatakse alates süsinikust, mis on seotud tüviühendi ahelaga. Näide: isobutüül- = 2-metüülpropüül-

2.4. ISOMERIA

Süsinikahel võib olla hargnemata (lineaarne) või hargnenud. Seetõttu võib eksisteerida mitu ühesuguse süsiniku aatomite arvuga ainet, näiteks butaan $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$ ja metüülpropan CH_3



Kummagi aine molekulaarvalem on C_4H_{10} , kuid aatomite paigutus molekulis on erinev. Öeldakse, et neil ainetel on erinev **struktuur**.

Struktuurid on erinevad, kuid aatomite arv ja nende vaheliste sidemete arv on sama.

Igal ainel on kindel struktuur. Kui see mingil põhjusel ei ole veel teada, on olemas põhimõtteline võimalus struktuur kindlaks määrata.

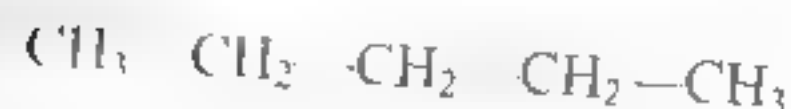
Ühesuguse elemendi koostise ja aatomite arvu omavad erineva struktuuriga aineid nimetatakse isomeerideks.

Butaan ja metüülpropan on isomeerid. Seepärast nimetatakse metüülpropani ka isobutaaniks, kuid see nimetus on triviaalne. Süstemaatiline nomenklatuur sellist nimetust ei kasuta.

Kuna isomeeride struktuur on erinev, on erinevad ka nende omadused. Näiteks keeb butaan temperatuuril $-0,6^\circ\text{C}$, isobutaan aga $-10,2^\circ\text{C}$ juures. Süsiniku suurema aatomite arvu korral saavad struktuurierinevused olla suuremad ja seetõttu ka omadused võivad märgatavalt erineda.

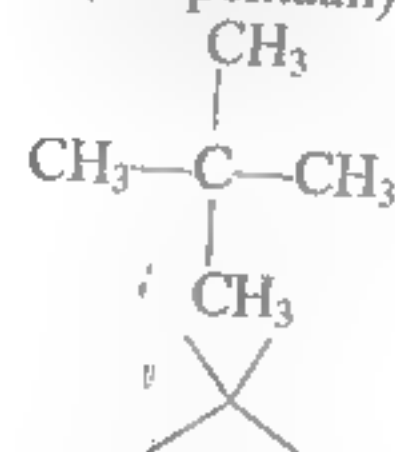
Vaatleme kahte pentaani isomeeri:

pentaan
(normaalpentaan, n-pentaan*)



tiheus g/cm^3 0,621
keemistem. $^\circ\text{C}$ 36

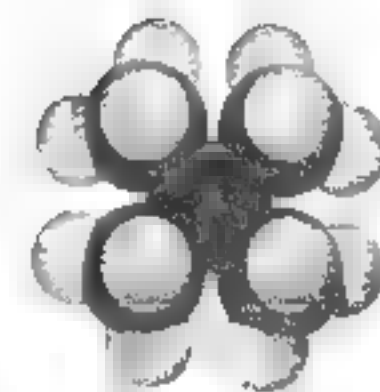
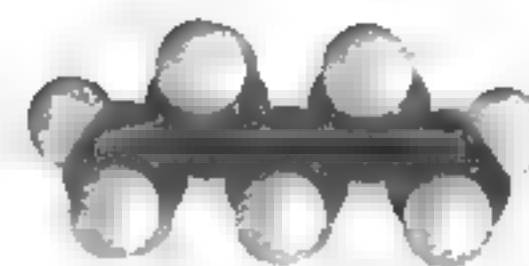
2,2-dimetüülpropan
(neopentaan)



0,613
9,5

* lineaarse (hargnemata) ahelaga alkaane nimetatakse normaalalkaanideks ehk lühendatult n-alkaanideks.

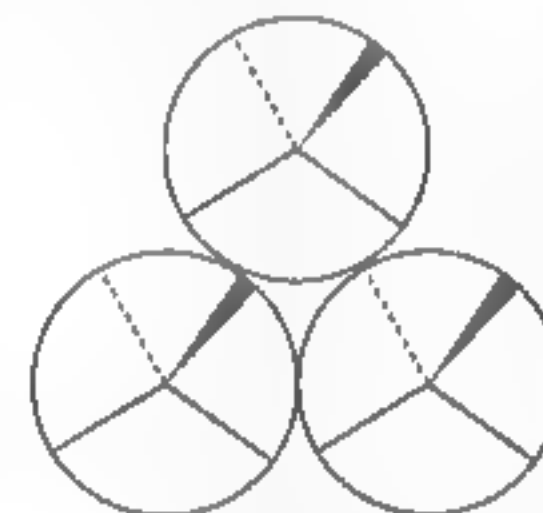
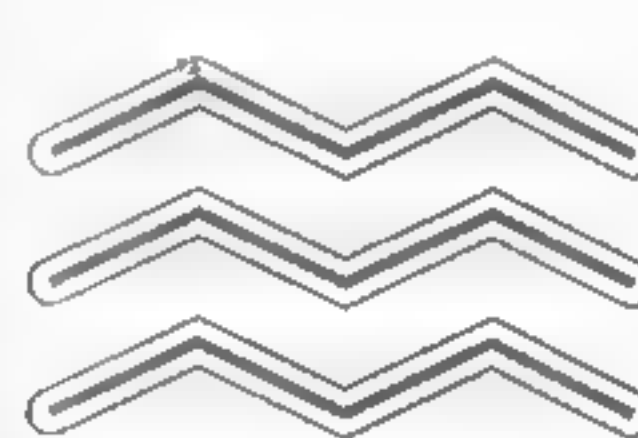
pentaan
(normaal-
pentaan,
n-pentaan*)



2,2-di-
metüül-
propan
(neopentaan)

Mis põhjustab ühesuguse koostisega süsivesinikisomeeride omaduste erinevusi? Selle põhjustab molekuli kuju erinevus.

Süsivesinikahelate vahel toimib nõrk külgetõmbejõud. Molekulidevaheliste jõudude mõjul süsivesinike molekulid justnagu kleepuvad omavahel, kuigi üpris nõrgalt. Liigne ahelad liibuvad palju suurema pinnaga, kui seda saavad teha lühemad ahelad, antud juhul kerakujulised molekulid:



Seetõttu on n-pentaani tiheus suurem ja tema molekulide üksteisest eemaldamiseks (gaasiolekusse viimiseks) kulub rohkem energiat, s.t. n-pentaani keemistemperatuur on kõrgem kui neopentaanil. Samasugune arutelu sobib enamasti ka alkaanide temperatuuride erinevuste selgitamiseks.

Aine tiheus, sulamis- ja keemistemperatuur on iseloomulikud ja lihtsalt määrateldavad füüsikalised omadused. Ainete iseloomustamiseks kasutatakse teisi füüsikalisi omadusi.

Igat ainet iseloomustavad keemilised ja füüsikokeemilised omadused, mis saadakse, kui aine reageerib teiste ainetega, lahustub vees või teistes lahustites, vastastiktoime veega (määratatakse) jne.

Aine bioloogilised omadused, s.t. toime elusorganismidesse on seostatavad toimeainete ja keemiliste omadustega ning seetõttu ikkagi määratud aine struktuuriga. Bioloogilised omadused on näiteks lõhn, maitse, toksilisus jne.

adused sõltuvad aine struktuurist.

Isomeeria nähtus, s.o. ühesuguse koostise, kuid erinevate omadustega ainete esinemine avastati juba möödunud sajandi algul. Nähtus oli keemikutele tõsiseks mõistatuseks ning viis lõpuks arusaamisele ainete struktuurist ning struktuuri ja omaduste vahelisest seosest.

2.5. ALKAANIDE ESINDAJAID JA OMADUSI

Metaan CH_4 on lõhnatu ja värvitu gaas. Metaan on loodusliku gaasi ehk maagaasi peamine koostisosa (85–98%). Maapõuest ammutatakse määratud koguseid maagaasi, mis kõrge surve all juhitakse torujuhtmeid mööda tarbijateni. Suur osa looduslikust gaasist kasutatakse kütteks, kuid ta on ka tähtis keemiatööstuse tooraine. Eesti impordib maagaasi Venemaalt.

Eesti põhjaranniku aladel eraldub maagaasi sügavatest puuraukudest ja neist ammutatavast veest. Majanduslikku tähtsust sel gaasil ei ole, kuid aastail 1906–1912 töötas Keri saare tuletorn kohaliku gaasi varal.

Metaan moodustub looduses orgaaniliste ainete lagunemisel anaeroobsete mikroobide toimel. Selline protsess võib toimuda näiteks veekogu põhjamudas, kust metaan eraldub mullikestena. Seejärel nimetati metaani varem ka soogaasiks. Metaan moodustub ka loomade ja inimese soolestikus toidu käärimise tagajärjel. Kui orgaanilist massi, näiteks majapidamisjäätmegi või sõnnikut kääritada hermeetiliselt anumas, nn metaanitankis, saadakse biogaas, mis samuti koosneb peamiselt metaanist. Paljudes maades kasutatakse biogaasi maamajapidamiste kütuseks. Käärimisjääk säilitab endas kõik kasulikud elemendid (fosfor, kaalium, suurema osa lämmastikust), olles seega heaks põlluväetiseks.

Enamasti õnnetusi põhjustanud kaevandusgaas esineb peamiselt kivisöekaevandustes. See gaas sisaldab palju metaani ning on seetõttu väga tuleohtlik.

Propaan C_3H_8 ja **butaan** C_4H_{10} (viimase mõlemad isomeerid) on vedelgaasi peamised koostisosad, mida saadakse nafta tootmise kõrvalsaadustena. Nad veelduvad toatemperatuuril mõneatmosfäärilise rõhu all. Vedelgaasi kasutatakse majapidamis- ja mootorikütusena. Ka vedelgaas imporditakse praegu Venemaalt.

Alkaanid sisalduvad mitmesugustes materjalides, mida toodetakse peamiselt naftast. Need on **vedelkütused**, nagu bensiin, petrool, diislikütus jne., ja **määrdeõlid**. Tuleb silmas pidada, et peale alkaanide on neis ka teisi süsivesinikke ning

arvukalt vedelkütustele ja määrdeõlile lisatakse omaduste parendamiseks veel mitmesuguseid muid orgaanilisi aineid. Parafiin on peamiselt n-alkaanide C_{10} – C_{40} segu. Igapäevaelust tunneme parafiinküünlaid.

Vastavalt süsinikahela pikkusele ja ehitusele võivad alkaanid tavatingimustel olla gaasilised, vedelad või tahked ained. Vedelas või tahkes olekus on nad veest eripõlised. Alkaanid on vees praktiliselt lahustumatud. Tahked alkaanid ei märgu vees. Seepa on alkaanid **hüdrofoobsed** ehk vett-tõrjuvad. Alkaani molekulidel ei ole veeahelast tugevat mõju vee molekulidega, mistõttu alkaanid ei segune veega ega märgu.

Kõrgele allpool näeme, on alkaanid keemiliselt üsna inertsed, s.t. enamiku niimoodi temperatuuridel nad väga aeglaselt või üldse mitte. Sellegipoolest ei ole alkaani- ja gaasilised alkaanid elusorganismidele ohutud. Inimesele ja loomadele on alkaanid tugeva narkootilise toimega. Õnneks ei lahustu nad vees ja seetõttu ka vees kuni võrd oluliselt. Siiski kahjustavad alkaanid kesknärvisüsteemi ja suurte koguste sissehingamine võib olla surmav. Samuti on ohtlik alkaanide või nende segude sissevõtmine. Nahale võivad alkaanid toimida ärritavalt ning loomadele tekitavad nad karvkatte kahjustusi. Tahked alkaanid ei tungi organismi ega jaotu seal, seetõttu on nad ohutud. Parafiini kasutatakse ka toiduainetööstuses ja meditsiinis.

ÜLESANDED

1. Loetle ja liigita ainete omadusi.
2. Leia kõik heksaani isomeerid, anna neile süstemaatilised nimetused ja kujuta nad ruumiliselt või vähemalt graafiliselt. Leia õpiku lisas olevast tabelist isomeetide füüsikalised konstandid ja püüa neid siduda struktuuriga!
3. Koosta tabel n-alkaanide C_1 – C_{10} füüsikalistest konstantidest. Millised neist on tavatingimustel gaasilised, millised vedelas olekus? Leia n-alkaane, mis on tavatingimustel tahked ained! Kuidas muutuvad füüsikalised konstandid n-alkaani molekulmassi kasvades? Vanemates õpikutes põhjendatakse neid muutusi molekulmassi kasvamisega, kuid see seos ei ole põhjuslik. Põhjenda oma järeldusi molekulidevahelistest jõududest lähtudes!
4. Behtoomusta hüdrofoobseid aineid!
5. Mitmesuguste poonimis-, puhastus- ja hooldusvahendite valmistamisel lisatakse seepisse parafiini. Miks?

2.6. ORGAANILISTE AINETE OKSÜDEERUMINE

Hapnik on element, mis esineb niihästi oksüdeerunud kui ka redutseerunud kujul. **Praktiliselt kõik orgaanilised ained on redutseerijad**, s.t. nad võivad oksüdeeruda mitmesuguste oksüdeerijate toimel. Kõige enam redutseerunud süsinik esineb lihtsimaas orgaanilises aines **is, oksüdatsiooniaste on seal -IV**. Süsiniku maksimaalne oksüdatsiooniaste **esineb süsinikdioksiidis CO_2** , mida peetakse anorgaaniliseks aineks. Metaanist erinevates ainetes on süsiniku oksüdatsiooniastmel vahepealsed väärtused.

Kuidas arvutatakse süsiniku oksüdatsiooniastet?

Terve molekuli kohta võib arvutada süsiniku keskmise oksüdatsiooniastme, kuid iga üksiku süsiniku oksüdatsiooniastme võib arvutada ka eraldi. Ühes molekulis võib olla erineva oksüdatsiooniastmega süsiniku aatomeid.

Üheksa aatomit on seotud

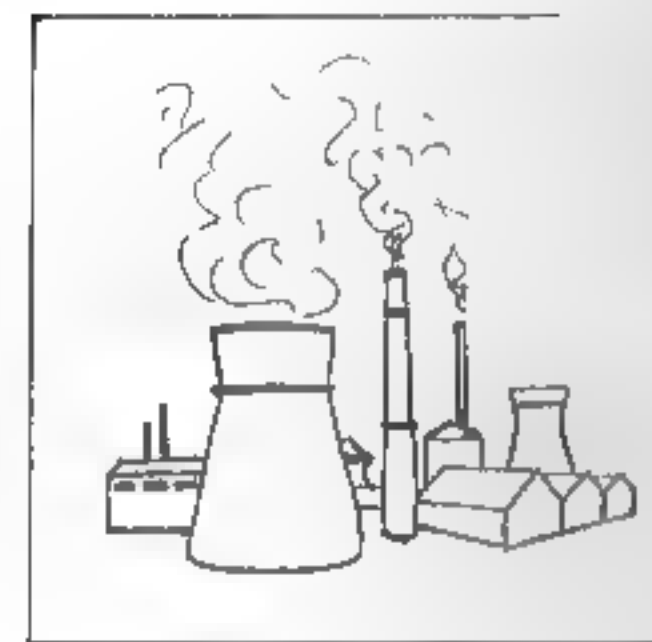
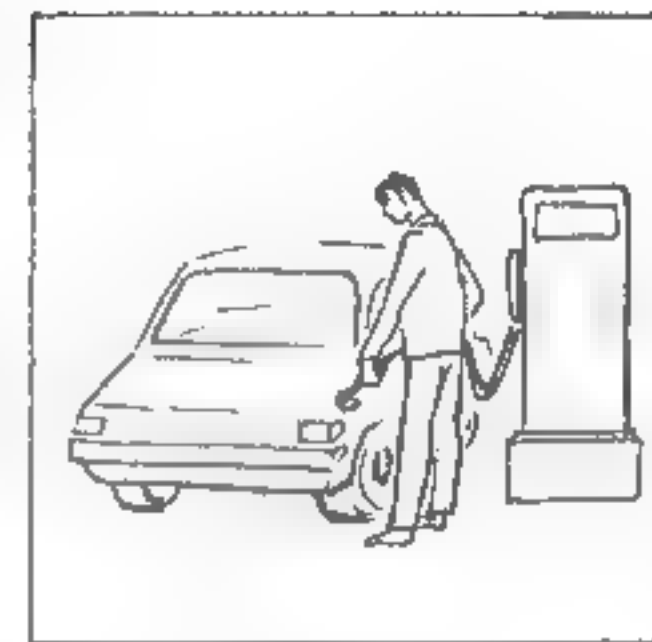
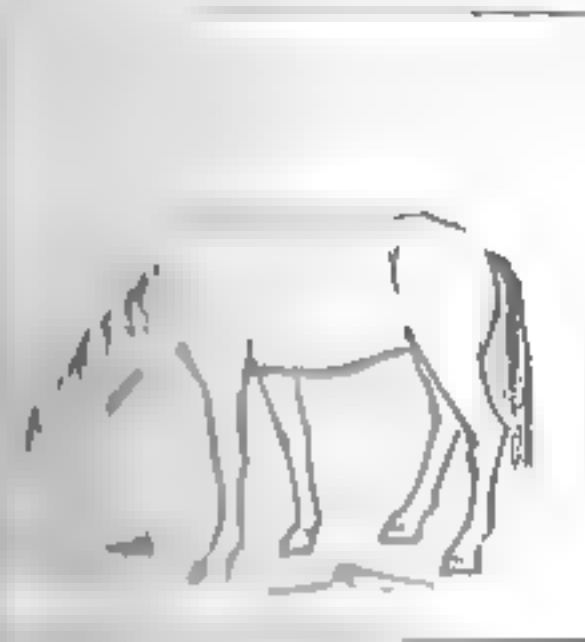
üksiku

ipunkti, lammas

Süsiniku keskmine oksüdatsiooniaste

molekulis on küllaltki formaalne suurus, kuid arvutuste tegemiseks vajalik. **Kõige tavalisem oksüdeerija on molekulaarne hapnik**, kas õhu koostises olevana või vees lahustunult. Oksüdeerijateks võivad olla ka hapnikurikkad anorgaanilised ained, nagu nitraadid, kloraadid jt. Mistahes **orgaanilise aine täielikul oksüdeerumisel**, olenemata oksüdeerija liigist ja oksüdeerimise viisist, **moodustuvad süsinikdioksiid ja vesi**. Osalisel oksüdeerumisel tekivad mitmesuguse oksüdatsiooniastmega ained. Nii viisi võib valmistada süsivesinikest alkohole või orgaanilisi happeid.

Oksüdeerumisreaktsioonidel eraldub märkimisväärne hulk energiat. Energia vabanemine oksüdeerumisel tähendab seda, et põhimõtteliselt on kõik orgaanilised ained energiaallikad. Nende põlemisel või plahvatamisel, aga ka elusorganismides oksüdeerumisel eraldub energiat, mis lõpuks muutub ikkagi soojuseks. Põlemine ja bioloogiline oksüdeerumine on reaktsioonide poolest erinevad, kuid lõpptulemuselt ühesugused. Nii põlemisgaasides kui ka elusolendite poolt väljahingatavas õhus on alati süsinikdioksiidi ning veeauru. Eralduv energia kasutatakse looduses organismide elutegevuse tagamiseks, inimestegevuses aga masinate käivitamiseks. Kütuste puhul arvutatakse kütteväärtust, toit- ja toiduainete puhul nende energeetilist väärtust, mida nimetatakse ka toiteväärtuseks või kalorsuseks. Aineid on lähedane samade ainetega kütteväärtusele.



Mis ühendab neid pilte?

Hapniku osavõtul toimuvad **oksüdeerumisprotsessid võivad kulgeda välgu kiirusega**. Toiduained riknevad õhu käes seistes, värvid pleekuvad, materjalid (puit, tekstiil) muutuvad rabedaks. Paljudel juhtudel on tegemist oksüdeerumise bioloogilise toimel. Need protsessid on aeglased. Oksüdeerumisreaktsioone võib vajaduse korral kiirendada katalüsaatorite abil. Ka elusorganismides toimuvad oksüdatsooniprotsessid katalüsaatorite – ensüümide vahendusel. Ensüümide ülesandeks pole aga niivõrd reaktsioonide kiirendamine, kui nende vaoshoidmine. Seetõttu on kindlat rada pidi, et tagada protsessi maksimaalne kasutegur. Sel põhjusel on bioloogiline oksüdeerumine, mida nimetatakse ka hingamiseks, põlemiseks või aeglaselt.

Oksüdeerumisreaktsioone võib oluliselt kiirendada temperatuuri tõstmisega. Kui temperatuur jõuab põlemise või **plahvatuseni**. Viimane on põlemise eriliik. Kui põlemisprotsessi tulemusena vabanev energia tekitab plahvatuskohas temperatuuri järsu tõusu. Plahvatus purustavat toimet põhjustab tekkiv kõrge rõhk ja kiirgus. Plahvatus võib kaasneda ka aine kiire lagunemisega, kui seejuures eralduv kogus gaasilisi aineid.

Orgaanilised ained põlevad auru olekus, segunenult õhu või hapnikuga. **Põlemisprotsessil peab alati initsieerima süütamisega**. Edasi on kõrge temperatuur talutav oksüdeerumisel eralduva soojusega. Vedelik ise ei põle, sest ta ei segune õhuga piisavalt. Põlevad vedeliku kohal olevad aurud. Mida lenduvam on orgaaniline aine, seda kergemalt ta põleb.

Gaaside või aurude segud õhuga võivad teatud koostissuhte korral plahvatada. Plahvatusohtlikul segul õhuga on alumine ja ülemine kontsentratsioonipiir. Kui segu on väljpool sellest piirist plahvatust ei toimu. Paljudele orgaanilistele ainetele on iseloomustav õige madal plahvatusohtliku segu alumine piirkontsentratsioon.

Metan on plahvatusohtlik segu piirid 5 ja 15 % ruumala järgi (95 ja 300 g m⁻¹ vedelgaasil (propan ja butaan segul) umbes 1,5 ja 9 %. Kõrgematel alkaanidel on alamine piir veelgi madalamal. Sellest siis ka bensiiniaurude erilise plahvatusohtlikkus.

Kuidas põlevad tahked orgaanilised ained? Kui aine lendub soojendamisel põlevad tema aurud. Kui aine ei aurustu, peab ta põlemiseks lagunema nii, et tekiks sid lenduvad ja põlevad ained. Sel juhul koosneb protsess kahest osast – lagunemist ehk pürolüüsist ja oksüdeerumisest ehk tegelikust põlemisest. Seda võime näha, kui tähelepanelikult jälgime halgude põlemist ahjus või kaminas. Põleva materjali kustutamisel veega on peamine efekt tingitud jahutamisest, mistõttu pürolüüs lakkab ja leek kustab toidupuudusest.

Pürolüüsiks nimetatakse aine lagunemist kõrge temperatuuri toimel. Pürolüüsireaktsioonid on keerulised, nende tulemusena tekib väga erinevaid aineid. Orgaaniliste ainete kuumutamisel õhu juurdepaasuta saadakse mitmesuguseid lenduvaid aineid, ka veeauru. Sageli võib täheldada aine söestumist, polümeersete ainete teket jm kõrvalprotsesse. Tahkete kütuste, nt põlevkivi utmine on samuti pürolüüsiprotsess.

Täielik põlemine toimub piisava hapnikuhulga olemasolul. Õhu (hapniku) puudujärgi korral ei ole põlemine täielik, süsinikdioksiidi kõrval moodustuvad osaliselt oksüdeerunud orgaanilised ained, süsinikoksiid ja süsi. Leegis oksüdeerumata jäänud süsinikuosakesed eralduvad tahmana. Tahma moodustumine viitab mitte täielikule põlemisele. Süsiniku osakesed võivad tekkida ka pürolüüsiprotsessis. Leegis kuumenevad süsiniku tahked osakesed helendumiseni. Ilma nende osakeste helendumiseta on leek peaaegu värvusetu.



ALKAANIDE KEEMILISED OMADUSED

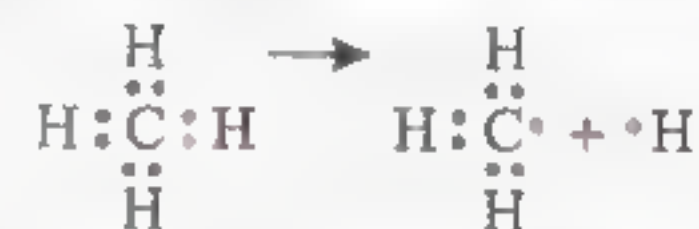
Alkaanid on keemiliselt temperatuuril oksüdeerijate suhtes upris püsivad. Alkaanides

ei ole keemilist kontsentreeritud hapetest ega leelist.

Alkaanid ei talduvusi teiste ainetega reageerida on tingitud C-C ja C-H sidemete tugevusest. Reaktsiooni kulgemiseks, s.t. ainete muundumiseks on enamasti vajalikult esmalt tarvis side(med) lõhkuda, et võiks toimuda uute sidemete moodustumine.

Alkaanide keemiliseks muundumiseks tuleb anda sidemete lõhkumiseks energia. See võib olla kas tugeva kuumutamise teel või energiarikka kiirguse teel.

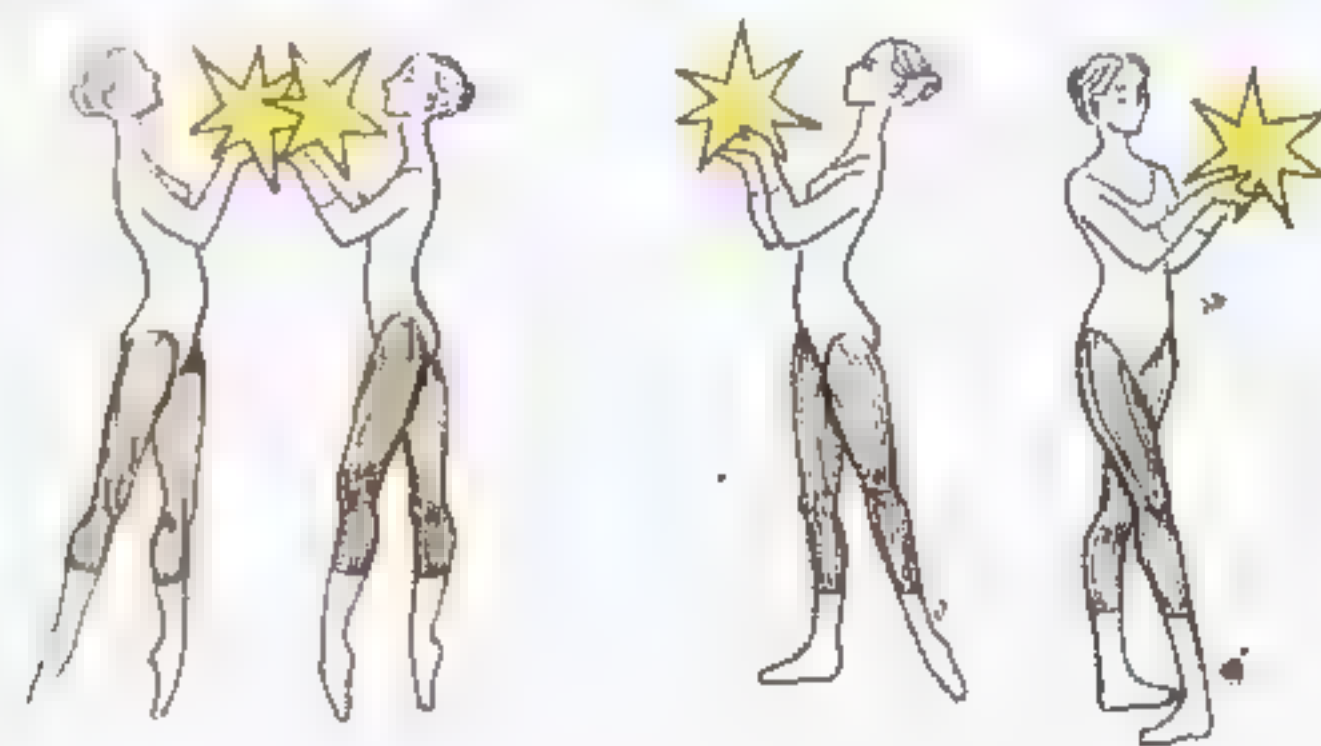
Alkaanide molekulis on mittepolaarsed. Elektronipilv on sidemega seotud vahel ühtlaselt jaotunud. Sideme katkemise korral alkaani või mõne muu molekulis see jaotus säilib – kummalegi osakesele, mis tekib sideme lõhkumisel jääb üks elektron sidet moodustanud elektronipaarist.



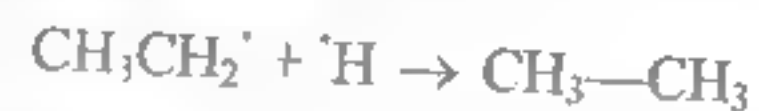
Elektron, mis jääb ühele orbitaalil asub üksik paardumata elektron, kannab nime radikaal (vanem nimetus – vaba radikaal). Selles reaktsioonis katkes metaani C-H side ning moodustus kaks radikaali – metüülradikaal ja vesinikradikaal. Kui C-H side tekkis, võivad katkeda ka C-C side, näiteks propaan võib laguneda metüül- ja metüülradikaaliks.



See reaktsioon on radikaaliline dissotsiatsioon.

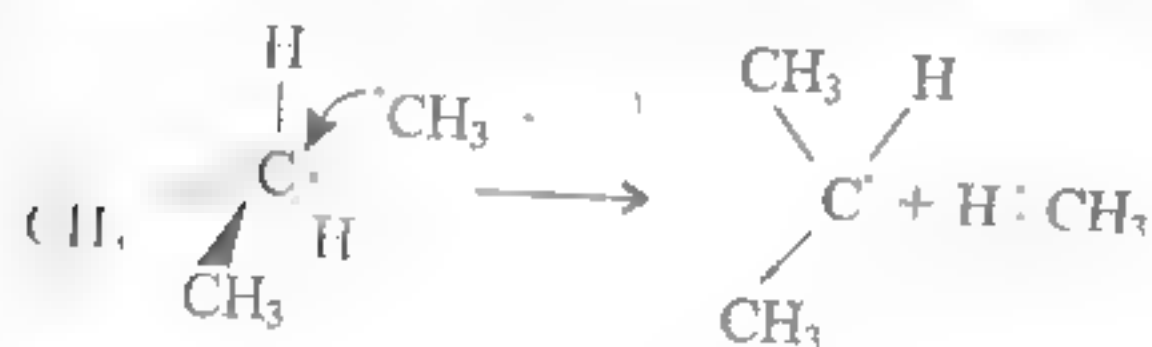


Radikaal on kõrge energiaga osake. Radikaal puüab igal võimalusel ühendada oma üksiku elektroni mingi teise osakese elektroniga elektronipaariks, sest nii tekib stabiilne (madalama energiaga) osake.



See on **radikaalide taasühinemine ehk rekombineerumine**.

Radikaal võib rünnata stabiilset molekuli. Alkaani molekulis on radikaalil kaltesaadav vesiniku aatom, kuna süsinik on vesinike poolt varjatud.



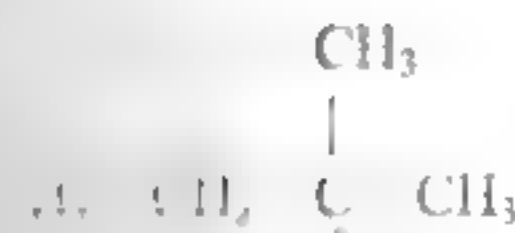
Süsiniku aatom on ümbritsevate aatomite tõttu raskesti ligipääsetav

Runnatud propaanist tekkis propüülradikaal ja metüülradikaal, mis rünnataks metaani. Propüülradikaal jätkab „kullimängu”. Tulemuseks on **ahelreaktsioon**. Nisuguse „kullimängu” eripäraks on paljude „kullide” üheaegne tormamine ja iseloom on see, et kallis „kulli” kokku põrgates lakkavad „kulliks” olemast oma vahel põrkudes radikaalid tavaliselt rekombineeruvad. Sellisel juhul reaktsiooni ahel katkeb. Sage ahelate katkemine summutab reaktsiooni. Reaktsioon kulgeb lihtsalt siis, kui radikaale pidevalt juurde tekitatakse.

Radikaal võib rünnata suvalist vesiniku aatomit alkaani molekulis, kuid atakk ei ole ühteviisi tulemuslik erinevate süsiniku aatomite juures. Alküülrühmad soodustavad radikaalitsentri moodustumist süsiniku aatomil.

Radikaalitsenter süsiniku aatomi juures tekib seda kergemini, mida rohkem C—C sidemeid on sellel süsinikul.

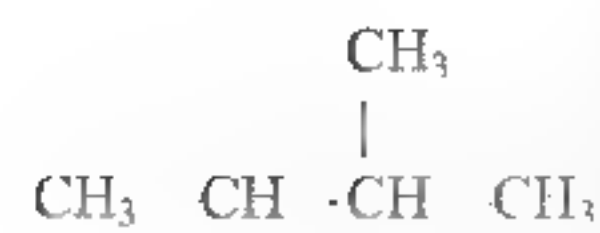
Niisiis, metaan osaleb sellistes reaktsioonides üpris loult. Propaan reageerib ladusamalt ja eeskätt nii, nagu viimati kirjutatud reaktsioonivõrrandist näha. 2-metüülbutaanist tekib kiiresti ja ülekaalukalt radikaale A, vähem radikaale B ja üpris vähe selliseid nagu C ja D.



A



C



B

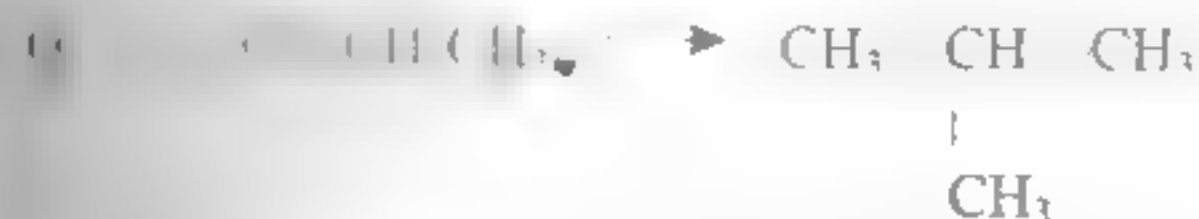


D

Need on **taupilised reaktsioonid on pürolüüs ja oksüdeerumine**. Need toimuvad harilikult radikaalide tekkimise kaudu.

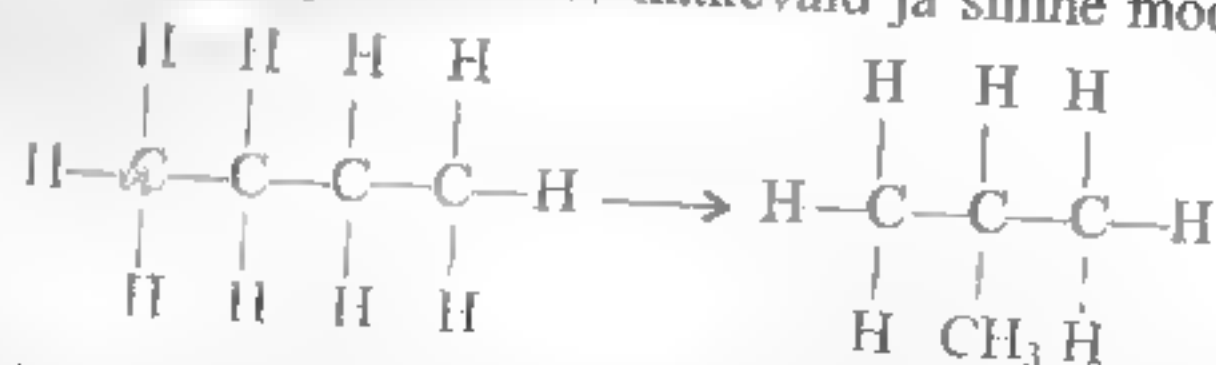
Tulemuseks on alkaanid lagunevad mitmel viisil või isomeeruvad nii, et tekivad erinevad ahelaga ühendid.

Need ei ole päheõppimiseks, sest tegelikult on need protsessid keerulised. Pealegi tekib väiksemates hulkades ka mitmesuguseid teisi ühendeid. On praegu üksikasjaliselt analüüsida, millised sidemed katkesid ja millised tekkisid iga protsessi käigus.



2-metüülbutaan võiks vähemalt formaalselt moodustuda kahe CH osakese ühinemisest. Kuid see osakese tekkeks peaks metaani molekulis katkema kolm C—H sidet. Vabanenud vesiniku aatomid ühinevad molekulideks.

D. Talustagu punane värv katkevaid ja sinine moodustuvaid sidemeid.



Tegelikult võib reaktsiooni käigus rohkemgi sidemeid katkeda ja tekkida, kuid lahteline ja saaduse võrdlemisest see alati ei ilmne. Kasutades märgitud aatomite (isotoopide) võime protsessi üksikasjades rohkem selgust saada.

Nafta keemilise töötlemise põhiprotsessid on enamasti seotud kõrge temperatuuri kasutamisega (pürolysis) ja seda nimetatakse krakkimiseks. Krakkimise käigus pikad süsinikahelad katkevad lühemateks, need omakorda isomeeruvad. Nii viisi saadakse naftast selliseid süsivesinike segusid, mis sobivad bensiini ja teiste mootorikütuste tootmiseks. Nafta krakkimine on upris vana tehnoloogia. Tänapäeval on lihtne krakkimine enamasti asendatud katalüütiliste protsessidega, mida saab täpsemini juhtida. Katalüsaatoritena kasutatakse alumiiniumsilikaate või tseoliite.

Oksüdeerumise näideteks on järgmised reaktsioonid:



OH

(2-propanool)



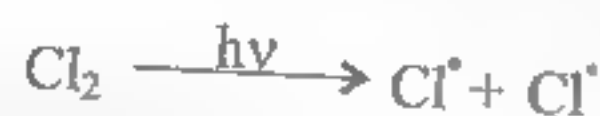
Cl

(2-kloropropaan)

Et ka teine neist on alkaani oksüdeerumise protsess, võib veenduda, arvutades ühendite oksüdatsiooniastmeid võrrandi eri pooltel.

Reaktsioon hapnikuga algab vesiniku äravõtmisega alkaanist, kusjuures moodustub peroksiidradikaal $\cdot\text{OOH}$. See reaktsioon on tavalisel temperatuuril väga aeglane ega kulge üheselt, s.t. tema käigus moodustub hulk erinevaid saadusi.

Klooriga (või broomiga) toimuva protsessi võtmereaktsiooniks on halogeeni molekuli lõhkumine radikaalideks. Seda suudab kõrge temperatuur või ultraviolettkiirgus:



Protsessi edasist kulgu võime juba ennustada:



Cl

ja ahel võib jätkuda



halopreeni on piisavas hulgas, võib asendus toimuda järk-järgult ka teiste aatomite juures (summaarselt on see ju asendusreaktsioon):



(1,2-dikloropropaan)



(1,2,3-trikloropropaan)

Asendust tihed süsiniku aatomi juures läheb väga raskesti. Kloor on palju aktiivsem kui broom, jõud nii viisi ei reageerigi. Fluor on aga sedavõrd aktiivne, et see ei ole üldiselt kasutatav ning kulgeb plahvatussega.

ÜHESKONN

Alkaani oksüdatsiooniastmed: $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ (eteen), CH_3OH (metanool),

CH_3CHO (etüüln), $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$ (metanaal), HCOOH (metaanhape).

Keskmes oksüdatsiooniastmed: C_4H_{10} , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (etanool),

H_2O_2 (glükoos).

Millal metaani ja oktaani põlemisvõrrandid! Kumma aine kütteväärtus peaks olema suurem? (Vihis: võrdle oksüdatsiooniastmeid!).

Millal plahvatusohtlikum, kas maagaas või vedelgaas?

Kas hulk gaasi (olefame, et metaani) peaks pihkama Sinu kodukööki, et

see oleks pöördumisel tekiks seal plahvatusohtlik segu? Kui Sul on elektri

seade, laupab probleem ära, kuid arvutada võid sellegipoolest.

Millal radikaal? Millised reaktsioonid võivad toimuda radikaalidega? Nimeta

sa, mis kulgevad radikaalide tekkimise ja reageerimise teel.

Millal broomiga kiiremini, kas butaan või isobutaan (2-metüülpro-

pan)? 2-metüülbutaani kloorimise reaktsiooni võrrand!

Millal, mille alusel võiks alkaani halogeenimise reaktsiooni paigutada

teiste reaktsioonitüüpide alla!

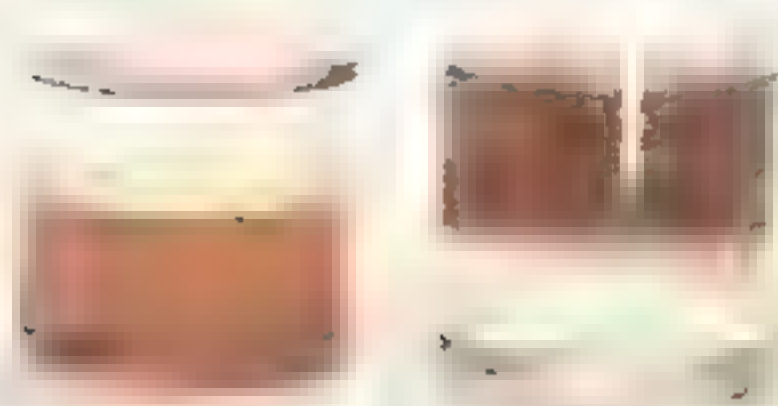
3 HALOGEENIÜHENDID

3.1 HALOGEENIÜHENDID JA NENDE NOMENKLAATUUR

Orgaanilised ühendid, milles süsiniku aatom(id) on seotud halogeeni aatomiga või aatomitega, on **halogeeniühendid**. Halogeeniühendeid võime käsitleda ka nii, nagu oleks süsiniku aatomis juures vesinik asendatud halogeeni aatomiga. Tõesti, selles peatus nägime, et mõningaid halogeeniühendeid saab ka sel viisil valmistada.

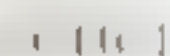
Orgaanilisi halogeeniühendeid on väga palju. Halogeeniühendi molekul võivad sisaldada mitu halogeeni aatomit. Need võivad olla ka erinevate halogeenide aatomid. Ka ühe süsiniku aatomis juures võib asuda mitmesuguseid halogeeni aatomid.

Mõned vähesed halogeeniühendid on toatemperatuuril gaasilised. Enamasti neist on aga vedelikud või tahked ained. Kuna halogeeniühenditel praktiliselt puudub vastastikmõju veega, sest nad ei saa moodustada vesiniksidemeid, on nad hõlpsasti rofoobsed ega lahustu vees. Halogeeniühendite tihedus on üpris suur: nad on veest „raskemad“. Vedela halogeeniühendi ja vee segu kihistub kiiresti nii, et alumiinikihi moodustab halogeeniühend. Enamik teisi vees mittelahustuvaid orgaanilisi aineid (süsi- ja vesinikud, eetrid jne) koguneb ülemisse kihti, kuna nad on veest kergemad.

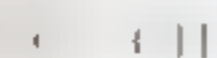


Vee ja orgaaniliste ainete kihistumine. Orgaanilise aine kiht on lisanditega värviliseks muudetud.

Halogeeniühendite nomenklatuur sarnaneb hargnenud ahelaga ühendite nomenklatuuriga. Asendusrühmadeks on halogeeniaatomid. Nende nimetused on vastavalt *fluoro-*, *kloro-*, *bromo-* ja *jodo-*. Asendusrühmade arvu näitatakse nimeti eesliidetega *di-*, *tri-* jne. Asendusrühma tüviühendiga hitumise kohta tähistatakse kohanumbriga.



pentaan



oktapropaan



1-bromo-2 kloroetaan



Halogeeniühendi nomenklatuuri nimetatakse **asendusnomenklatuuriks**. Lihtsamate halogeeniühendite puhul võib kasutada ka **funktsionaalnomenklatuuri** (ehk radikaalnomenklatuuri). Selle järgi moodustatakse halogeeniühendi nimetus asendusrühma nimetusest, millele lisatakse liide *-fluoriid*, *-kloriid*, *-bromiid* või *-jodiid*.



bromoetaan e. etüülbromiid



2-kloropropaan e. isopropüülkloriid

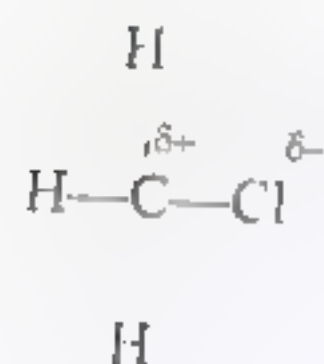
Halogeeniühendi nomenklatuuri järgi moodustatakse halogeeniühendi nimetus sel viisil, et võetakse ühend halogeenvesinikhappe sool, kus katiooniks on süsi- ja vesinik. Kui see mudugi ei ole, kuid hiljem näeme, et teatav iva sellises nimetuses tähendab

))

3.2. POLAARSE SIDEME KATKEMINE

Süsiniku ja halogeenide elektronegatiivsused on erinevad. Kõik halogeenid on tugevalt elektronegatiivsemad. Sel põhjusel on halogeeni aatomit süsiniku aatomist suhteliselt tõmmatud enam halogeeni aatomile. Halogeeni aatom kuulub suurem osa ühisest elektronipilvest (negatiivsest laengupilvest e. elektronihedusest). See on **polaarne kovalentne side**. Süsiniku aatom on siin mõnevõrra elektroniheduse poolest kui mittepolaarse kovalentse sideme korral. Selle laeng on nullist mõnevõrra positiivsem. Sellist laengut nimetatakse **osalaenguks**, kuna selle suurus on oluliselt väiksem elektroni laengust. Seega on süsinik positiivne osalaeng. Halogeeni aatom on vastavalt rikkam elektroniheduse poolest ja omab absoluutvaartuselt nüsama suurt, kuid negatiivset osalaengut. See laeng on oluliselt väiksem halogeniidiooni laengust.

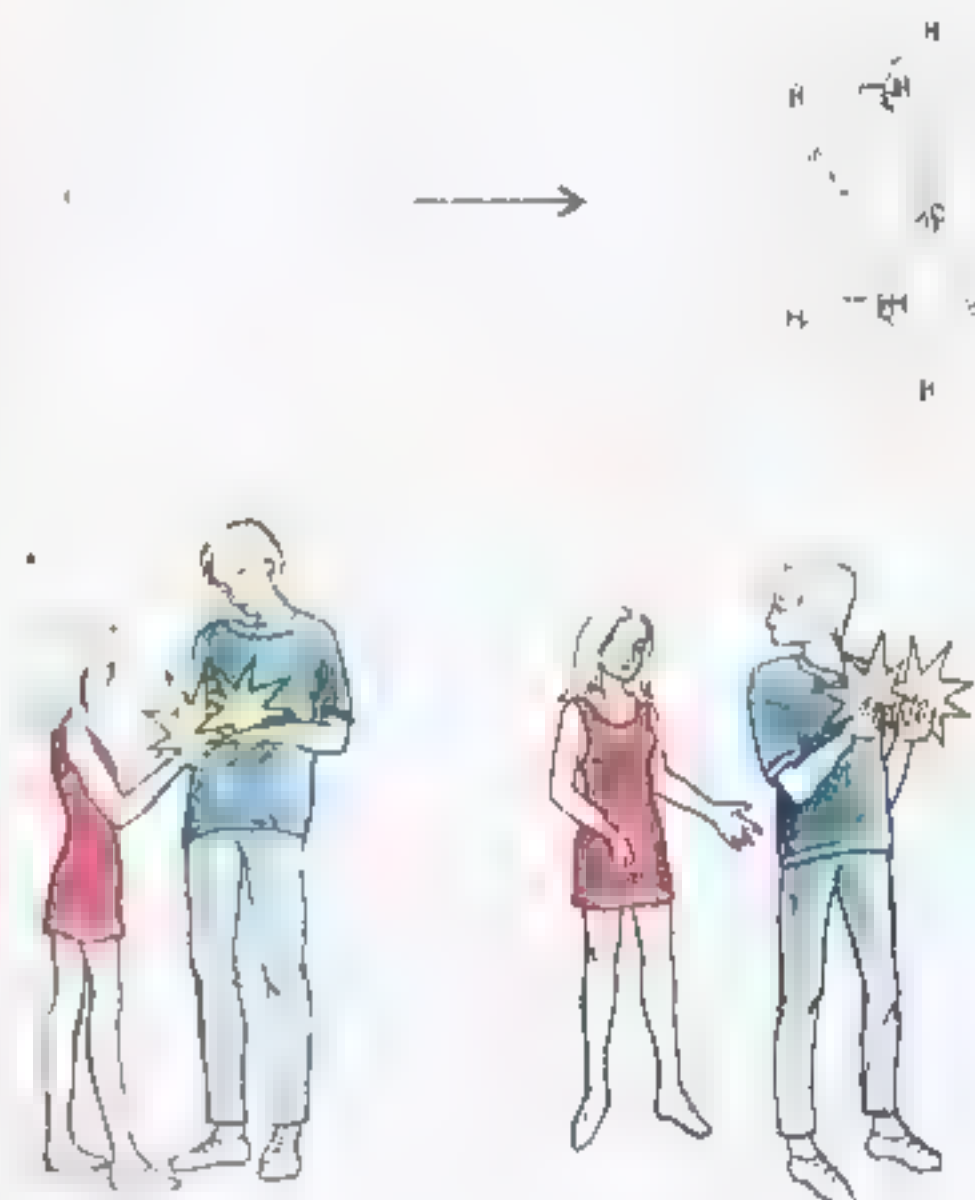
Aatomite osalaenguid tähistatakse kreeka tähega δ (delta) järgmiselt:



Osalaengute tähised on täiendus klassikalistele struktuurivalemitele, kuna need ei kajasta tegelikku elektronide jaotust molekulis. Tähtis δ rõhutab osalaengu olemasolu, kuid ei näita selle suurust. Erinevate halogeenide puhul on tegemist kindlalt erinevate osalaengutega. Osalaenguid on võimalik arvutada, kuid enamasti piisab hinnangust „suurem-väiksem“, mida võime anda, teades elektronegatiivsuse erinevust. Polaarse sideme puhul on juhtumid, mis on iseloomulikud ioonilisele sidemele.

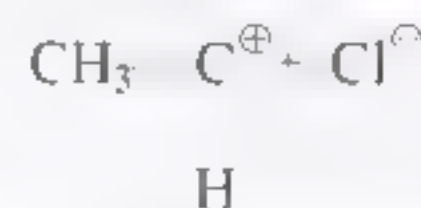
Kui polaarne kovalentne side pole väga polaarne, s.t. on suhteliselt kaugel ioonilisest, nagu näiteks halogenoalkaanide korral, võib side teatud tingimustel katkestuda radikaalide moodustumisega. See võib toimuda gaasiolekus energiarikkumise mõjul. Või hiljem vaatlemegi, mis juhtub halogenoalkaanidega stratosfääris kosmilise kiirguse toimel. Radikaaliline dissotsiatsioon ei ole siiski halogenoalkaanide tüüpiline reaktsioon.

See võimalus polaarse sideme katkemiseks on kooskõlas elektronide jaotumise aatomite vahel ja seda iseloomulikumat, mida polaarsem on side. Negatiivsem partner, mis juba ühise sideme ajal hoiab rohkem elektronipilvest, tõmbab lahkuks kaasa kogu ühisvaranduse – elektronipaari. Teisele osakele jääb tühi orbitaal.



CH_3

CH_3



Elektronide laengutele võrrandi paremal poolel. Elektronegatiivne partner tõmbab elektronide jaotumise tulemusel negatiivse laengu ning muutus seega. Elektronegatiivsem osa sai positiivse laengu ning muutus katiooniks. Seda protsessi nimetatakse **iooniliseks dissotsiatsiooniks**. Võrdle seda radikaalilise dissotsiatsiooniga! Need on kaks peamist võimalust kovalentse sideme katkestamiseks.

Radikaalilise dissotsiatsiooniga sarnaseid näiteid tunneme hulgaliselt anorgaanilises keemias, kuid see sarnasus on ainult väline. Anorgaanilised ühendid, mis lagunevad ioonideks, sageli juba koosnevadki ioonidest. Nende lahustumisel

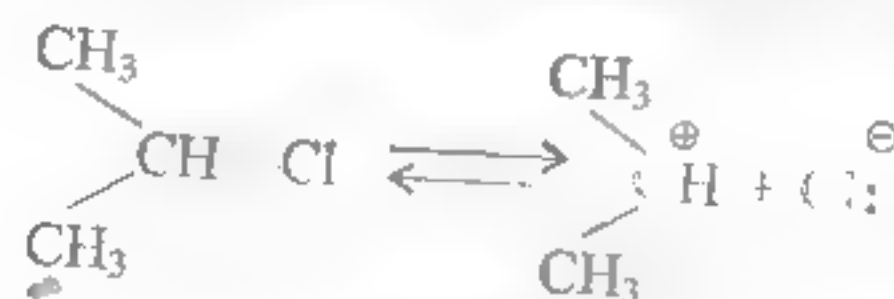
et toata aatomide moodustumist, vaid üksnes eraldumine (dissotsiatsioon). Nii dissotsieeruvad ka mõned orgaanilised ühendid.

Iooniline dissotsiatsioon toimub lahustites, mis moodustavad ioonilisi vesiniksidemeid. Sellised lahustid on näiteks vesi ja alkoholid. Gaasiolekulisele molekulile on radikaaliline dissotsiatsioon.

Vaatleme lähemalt ioonilisel dissotsiatsioonil tekkinud osakesi. Katioonil on positiivne laeng, kuid see pole kõige olulisem. Tähtsam on, et osake omab tühja orbitaali, mis võib osaleda uue sideme moodustamisel. Sideme moodustumisel kaasneb alati energia vähenemine, s.o. stabiilsema süsteemi tekkimine. Järelikult võime põhitähtselt öelda, et tühja orbitaali osake lausa igatseb elektronipaari osakesest, mis täidaks tema orbitaali ja niiviisi looks kovalentse sideme. Sel põhjusel on meil tavaliselt tühja orbitaali osakest elektrofiiliks (sõna-sõnalt, elektroniarmastajaks). Elektrofiil võib olla katioon, kuid tema elektrofiilsustsenter võib olla ka vaid positiivne osalaeng. Pane tähele, et elektrofiili elektrofiilsust põhjustab elektrofiilsustsenter, s.o. aatom, millel on tühi või osaliselt täitmata orbitaal ja positiivne laeng või osalaeng.

Dissotsiatsioonil moodustunud katiooni vastandosake, anioon, omab negatiivset laengut, kuid jällegi pole laeng siin kõige tähtsam. Anioonil on vaba elektronipaar, mida saab kasutada kovalentse sideme moodustamiseks. Seda muudab juhul, kui partneril on pakkuda tühja orbitaali. Tühja orbitaali „armastavat“ osakest nimetatakse nukleofiiliks (*nukleon* = tuum). **Nukleofiil on vaba elektronipaari osake.** Nukleofiil võib olla anioon, kuid tema nukleofiilsustsenter võib omada ainult osalaengut.

Elektrofiil ja nukleofiil on seega vastandlikud osakesed. Nende ühtsus seisneb selles, et nad võivad tekkida neutraalse molekuli dissotsieerumisel:



(karbokatioon) (kloriid-anioon)

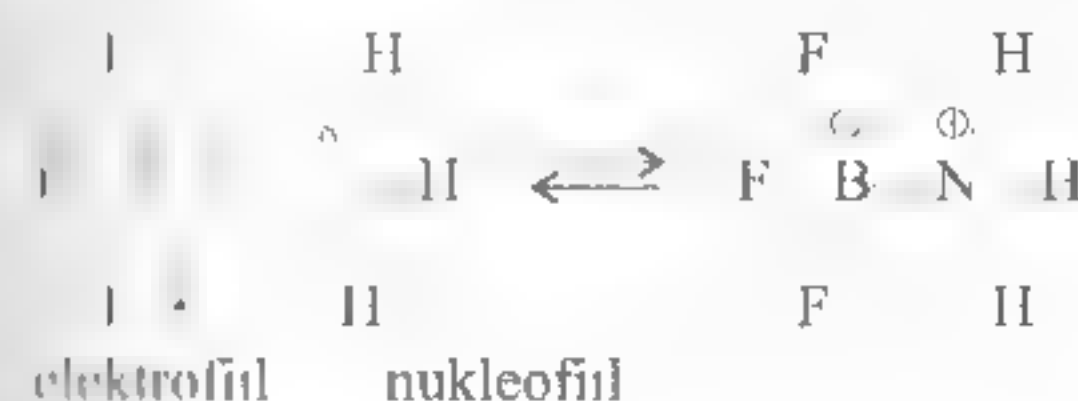
Karbokatioon on selline ioon, mille positiivne laeng asub süsiniku aatomil. Iooniline dissotsiatsioon elektrofiilseks ja nukleofiilseks osakeseks on isoleeritud kaugeltki mitte ainult halogeenuhenditele, vaid paljudele erinevatele ühenditele.

Karbokatioonid pole ainult karbokatioonid. Üks sagedamini esinevatest katioonidest on prooton H^+ . Elektrofiilideks võivad olla ka metallide katioonid.

Karbokatioonidele kuuluvad kindlasti anioonid, näiteks hüdroksiidioon OH^- , kloriidioon Cl^- jt hapete anioonid, nt. HSO_4^- , CH_3COO^- jne.

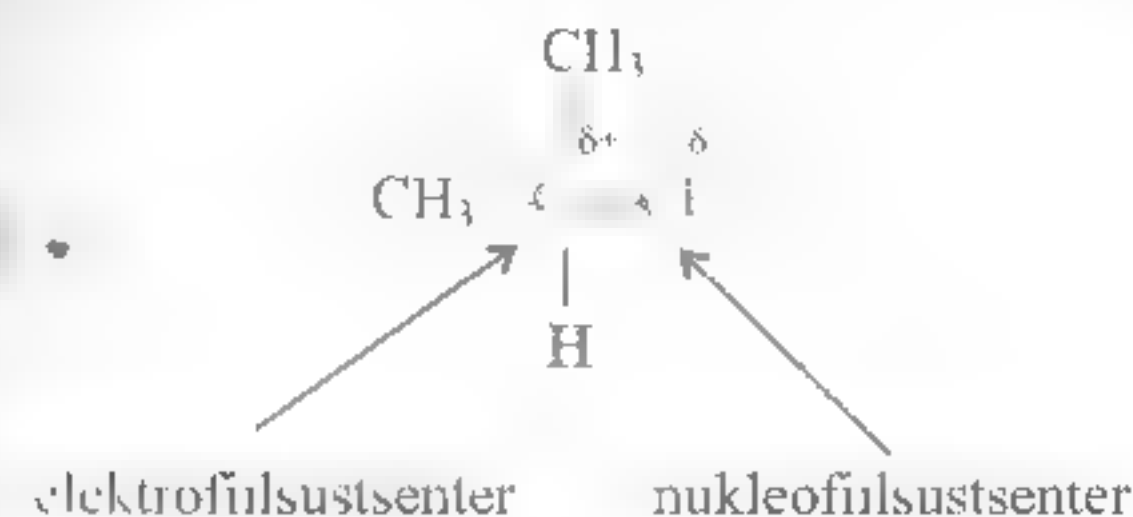
Kas me saame, nulleks üldse vajame elektrofiili ja nukleofiili mõistet. Kas ei ole mõtet ka katioon ning anioon? Ei piisa. Elektrofiil ja nukleofiil on paljudel osakeste klassid.

Elektrofiili ja nukleofiili ühinemisenä võime käsitleda näiteks täiesti „anorgaanilise“ boortrifluoriidi ja ammoniaagi vahelise ühendi moodustumist:



protsessis osalenud elektrofiilid ja nukleofiilid pole ioonid. Uus side moodustub (nukleofiil) elektronipaari ja boortrifluoriidi (elektrofiil) vahel.

Uus ühend, mis sisaldab polaarseid kovalentseid sidemeid, võime eristada elektrofiilsustsenterist. Ka eespool vaadeldud isopropüülkloriidi molekulis dissotsieerumist olemas nii elektrofiilsus- kui ka nukleofiilsustsenter.



Elektrofiilsustsenter on aatomi tunne ära positiivse laengu või osalaengu järgi.

Nukleofiilsustsenter on aatomi tunne ära negatiivse laengu või osalaengu järgi.

Elektrofiilsustsenter on aatomi tunne ära pluss laengu, kuna ta loovutas elektrone ning boortrifluoriidi negatiivse laengu, sest ta sai elektrone lisaks. Nii on valentsireeglite nõudmised rahuldatud ja ühendi summaarne laeng võrdub nulliga.

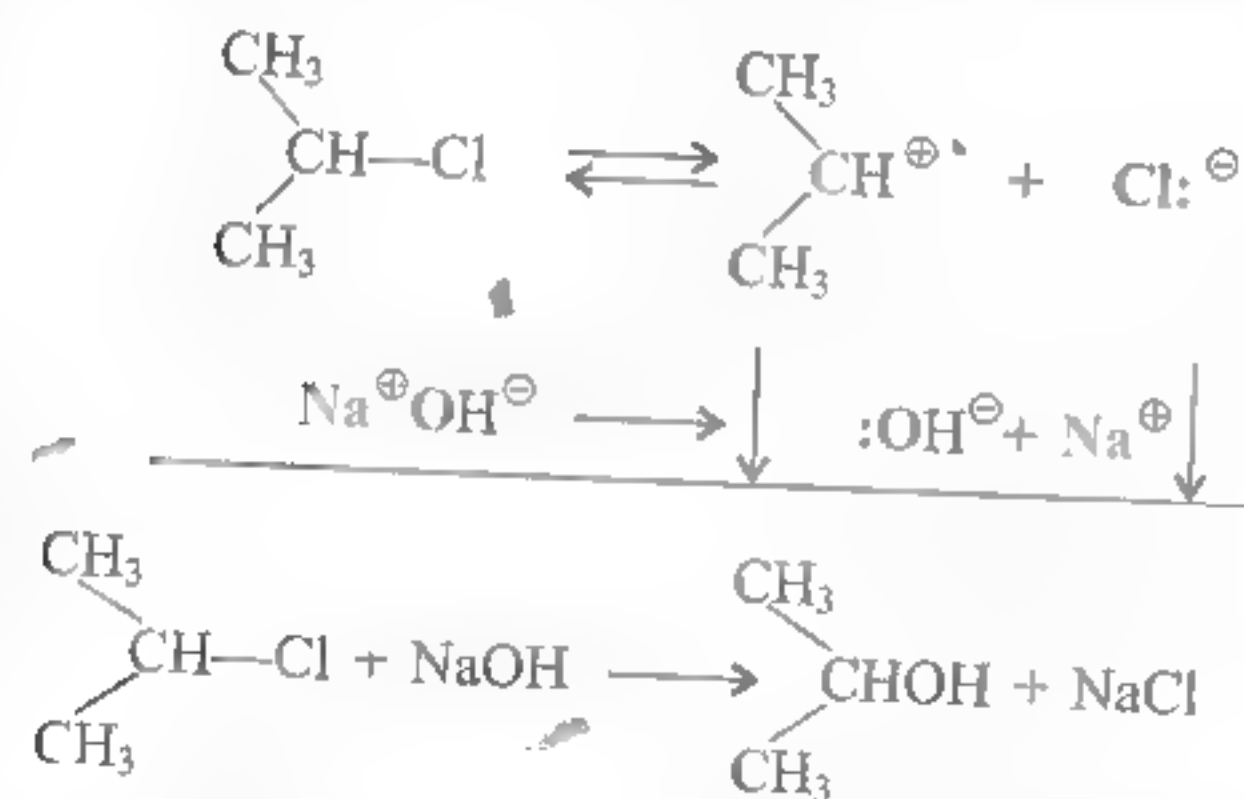
)) Nuviisi võime jaotada kõik reageerivad osakesed reaktsioonitsentrite järgi kolme suurde klassi: **radikaalid, elektrofiilid ja nukleofiilid**. Edaspidi näeme, et need mõisted moodustavad hästi toimiva süsteemi, mille abil võime korrastada pea kogu orgaanilise keemia sisu

Esmalt jätame meelde mõned lihtsad, kuid olulised põhimõtted.

**** Nukleofiil ühineb elektrofiiliga.** Öeldakse ka, et nukleofiil ründab elektrofiili. Niisama hästi võime vähendada vastupidiselt: elektrofiil ründab nukleofiili. See on täiesti suhteline.

**** Elektrofiil ei ühine elektrofiiliga, a nukleofiil nukleofiiliga.** Need osakesed (või tsentrid) tõukuvad.

**** Ioonilisel dissotsiatsioonil moodustunud elektrofiil ja nukleofiil rekombineeruvad suuremalt jaolt lähteühendiks tagasi (nagu radikaalidki). Kuid osakesed võivad ühineda ka teiste lahuses leiduvate elektrofiilide või nukleofiilidega. Kui dissotsiatsioonisaadused pidevalt seotakse reaktsioonisaadusteks, nihkub tasakaal paremale ning reaktsioon võib kulgeda kogu lahteame ära kasutamiseni, ehkki aktiivsete osakeste hulk igal ajahetkel võib olla üliväike.**



Nagu näeme, on summaarne reaktsioon asendusreaktsioon. Nukleofiil, hüdroksiidioon (:OH^{\ominus}) asendas orgaanilises ühendis kloori aatomi, millest omakorda tekkis nukleofiil - kloriidioon (Cl^{\ominus}). Tulemusena moodustus halogeeniühendist alkohol. Sellist tüüpi reaktsiooni nimetatakse **nukleofiilseks asendusreaktsiooniks**.

ÜLESANDED

1. Lõlgi nimetused funktsionaalnomenklatuurist asendusnomenklatuuri: tsüklopropüüljodiid, tert-butüülkloriid, isobutüülbromiid, metüleenkloriid.
2. Lajesta etüülhalogeniidid osalaengute suuruse järgi (väiksemast suuremani; pea silmas halogeenide elektronegatiivsust!).
3. Leia ja nimeta kõik dibromobutaani isomeerid. Arvesta nii asendiisomeeria kui ka (süsinik)ahelaisomeeriaga.
4. Võrdle valentsorbitaale elektronidega täidetuse poolest osakestel: elektrofiil, radikaal, nukleofiil.
5. Sõnasta lühidalt järgmiste osakeste olemus ja omadused elektroonsest vaatekohast lähtudes: radikaal, elektrofiil, nukleofiil. Millised neist on elektronipaari doonorid, millised on elektronipaari aktseptorid?
6. Milliseid süsiniktsentreid kujutavad järgmised elektronskeemid:



Kirjuta juurde laengud ning ühenda nimetustega: karbokatioon, karbanioon (ioon negatiivse laenguga süsiniku aatomil), alküülradikaal.

Leia elektrofiilid ja nukleofiilid:



Lähista elektrofiilsus- ning nukleofiilsustsentrid osalaengu märkidega:

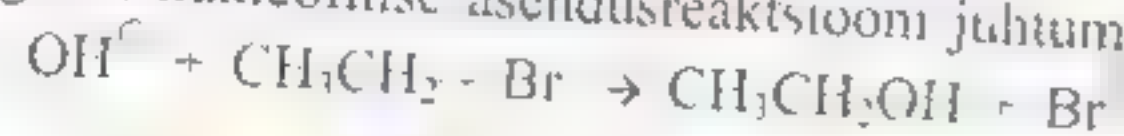


NUKLEOFILNE ASENDUSREAKTSIOON

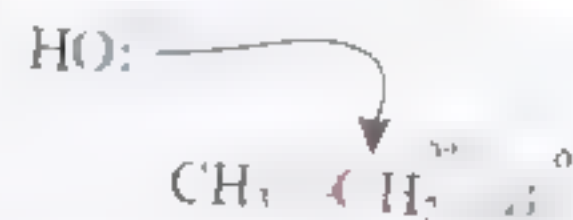
Leinuses õpetatakse vaatlesime nukleofilset asendusreaktsiooni, mis kulges järgmiselt, polaarne halogeenühend dissotsieerus karbokatiooniks (elektrofiil) ning halogenuidiooniks (nukleofiil). Lahuses olnud hüdroksiidioon (nukleofiil) ühines karbokatiooniga, moodustades uue ühendi – alkoholi. Summaarse reaktsioonivõrrandi kohaselt üks nukleofiilne osake asendas elektrofiilsustsentrü juures teise nukleofiilse osakese.

Mitte alati ei kulge reaktsioonid nii, et algul katkeb keemiline side (või sidemed) täielikult ning seejärel moodustuvad uued sidemed. Väga sageli algab uue sideme moodustumine enne teise sideme katkemist, s.t. uue sideme moodustumine kulgeb samaaegselt teise sideme järgjärgulise lõdvenemisega.

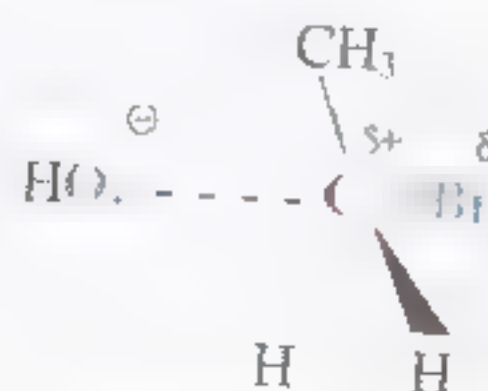
Vaatleme järgmist nukleofilset asendusreaktsiooni juhtumit:



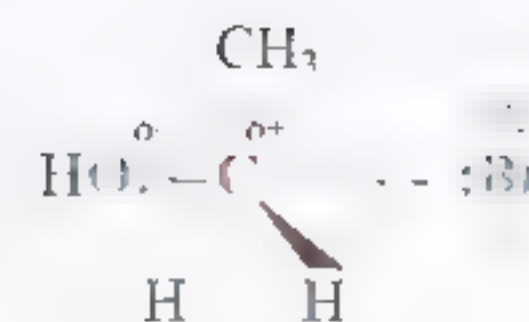
Nukleofiilne osake – hüdroksiidioon (reagent) – ründab elektrofiilsustsentrü etüülbromiidi molekulis:



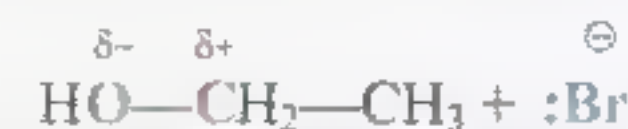
Hüdroksiidiooni (nukleofiili) vaba elektronipaari ja süsiniku aatomi osaliselt täitmata orbitaali (elektrofiilsustsentrü) osavõtul hakkab moodustuma keemiline side



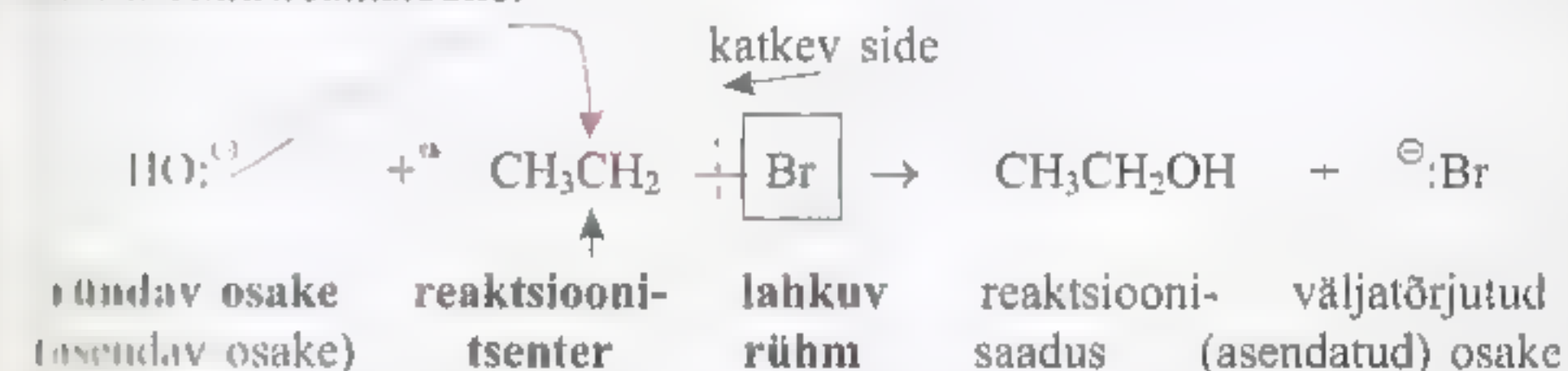
Seetõttu side süsiniku ja broomiaatomi vahel nõrgeneb, broomi aatom kaugeneb süsinikust, tõmmates enda poole elektronipaari, ning omandab lõpuks täislaengu.



Seejärel dissotsieerub broomi aatom bromiidaniooni kujul (nukleofiilne osake) ja moodustub etanooli molekul oma elektrofiilsus- ja nukleofiilsustsentrütega.



Pracgu pole eriti oluline, millises järjekorras sidemed katkevad ja tekivad. Märgatleme mõned olulised mõisted, mille abil võime edaspidi analüüsida erinevaid asendusreaktsioone:



Asendusreaktsiooni korral ründav osake asendab reaktsioonitsentrü juures lahkuva rühma (tõrjub selle välja).

Nukleofiilse asendusreaktsiooni korral on ründav osake nukleofiil, reaktsioonitsentrü on elektrofiilsustsender ning lahkuva rühma eraldub nukleofiilina. Seega võime nukleofilset asendusreaktsiooni vaadelda justnagu kahe nukleofiilse osakese vahelist võitlust elektrofiilse reaktsioonitsentrü pärast. Tugevam võidab, nõrgem peab lahkuma.

Kunstniku silmade läbi nähtuna võib seda protsessi ette kujutada ka järgmisel viisil:

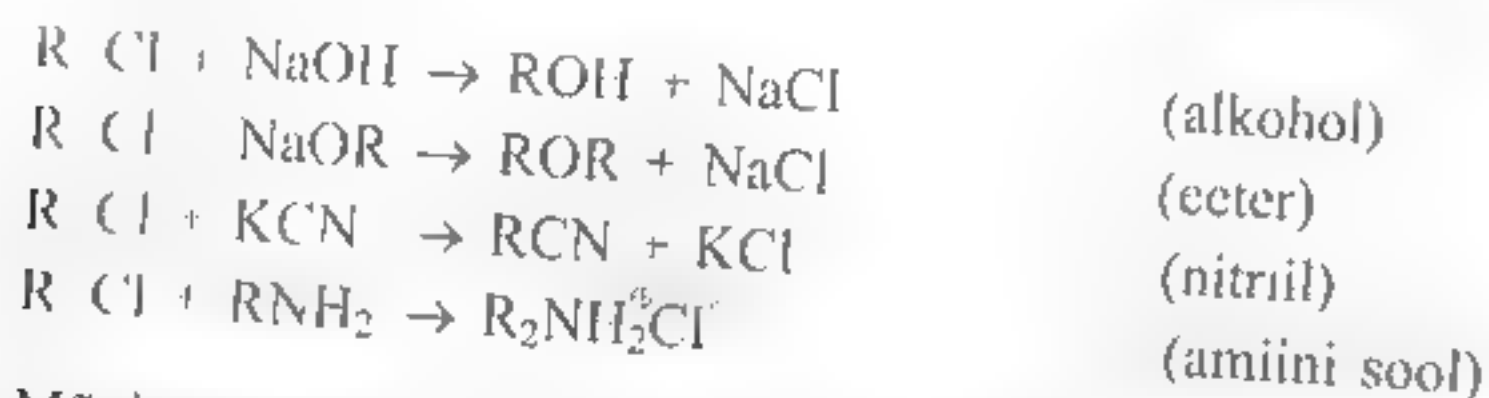


))

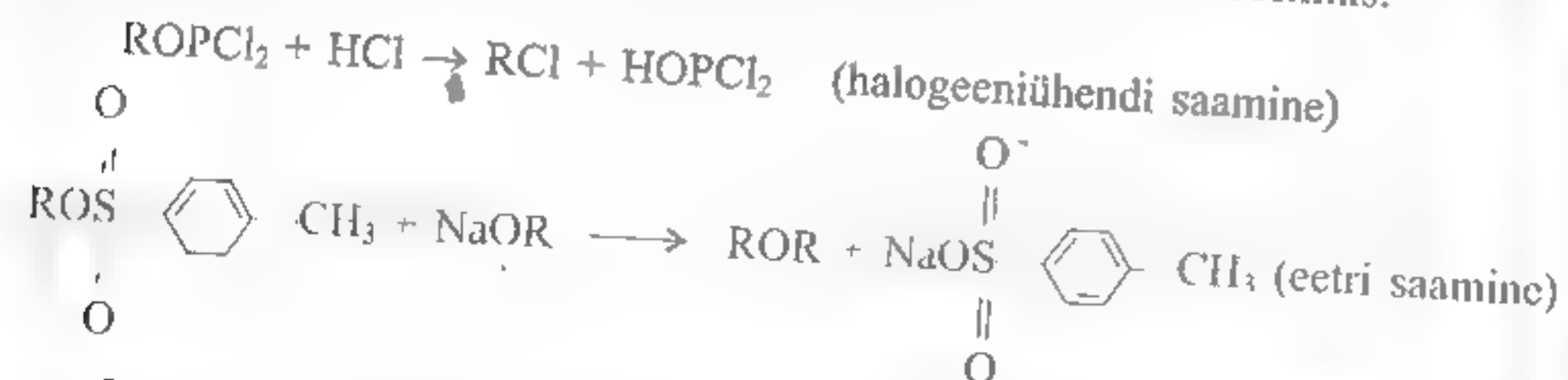
)) **Asendusreaktsioon:** elektrofiil ründab nukleofiilset reaktsioonitsentrit ning lah-
kuv rühm eraldub elektrofiilina. Elektrofiilseid asendusreaktsioone käsitleme
hiljem.

Asendusreaktsiooni kavandamiseks on tarvis teada, millised nukleofiilid (või
vastavalt elektrofiilid) on tugevamad, millised nõrgemad. Sellega tegeleme hiljem
(p. 11.7.). Esiatgu võtame teadmiseks, et hüdroksiidioon HO^- , samuti ka alkoks-
siidioon RO^- ja tsüaniidioon CN^- on oluliselt tugevamad nukleofiilid kui mis-
süures halogeniidioon. Sel põhjusel ei ole eespool toodud asendusreaktsioon tasa-
kaalureaktsioon, vaid kulgeb lõpuni Bromiidioon nukleofiilina ei suuda asendada
(välja tõrjuda) hüdroksiidiooni. Enamik tugevate hapete anioone on nõrgad nukleo-
fiilid.

Nukleofiilse asendusreaktsiooni abil võib halogeeniühenditest valmistada väga
erinevaid aineid:

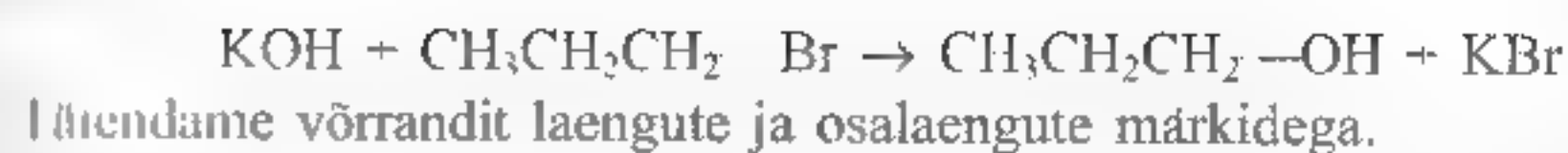


Mõningatega neist reaktsioonidest tegeleme veidi hiljem. Nukleofiilne asen-
dusreaktsioon võib toimuda mitte üksnes halogeeniühenditega. On vaid tarvis, et
lahkuv rühm osutuks pärast eraldumist piisavalt nõrgaks nukleofiiliks:



Loomulikult ei ole kutsus viimast reaktsioonivõrrandit esitatud päheõppimiseks.
Küll aga tuleb neid analüüsida. Kui soovid, asenda võrrandites sümbol R mungi
alküülrühmaga. Edasi selgita välja elektrofiilsus- ja nukleofiilsustsentr-
tid, tee kindlaks, milline oli ründav nukleofiil ja milline lahkuv rühm. Siin aitab kindlasti
reaktsioonisaaduste tähelepanelik vaatlemine. Pole tarvis karta ei võõraid reakt-
sioone ega keerulisi struktuure, juhindu vaid neist üldistest põhimõtetest, mida ees-
pool käsitlesime.

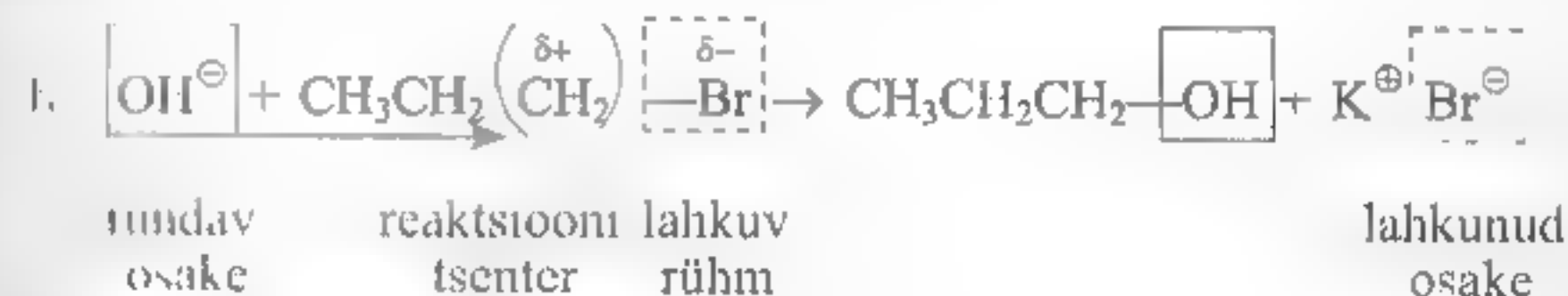
(VIDE)



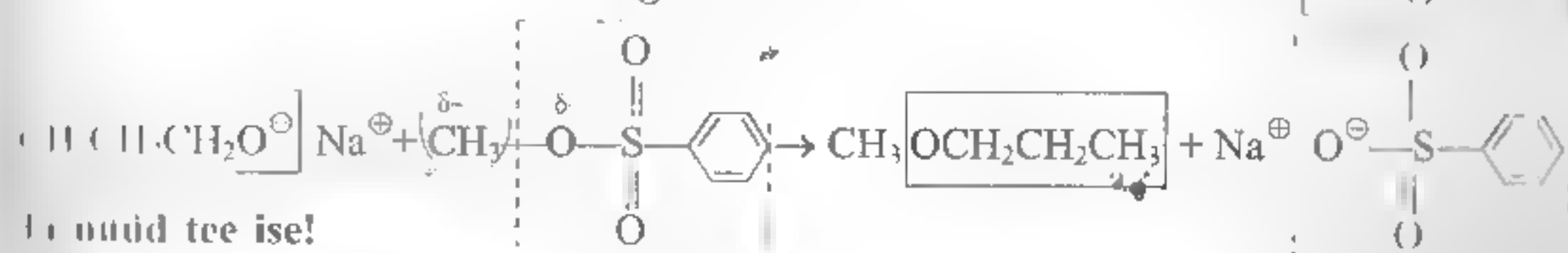
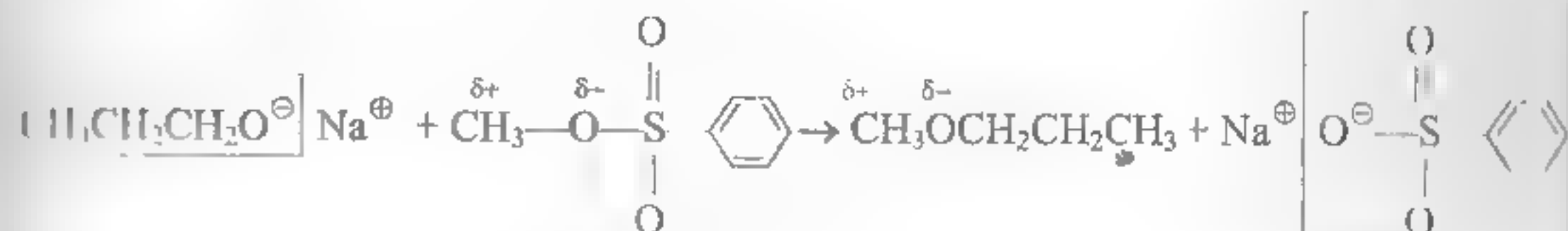
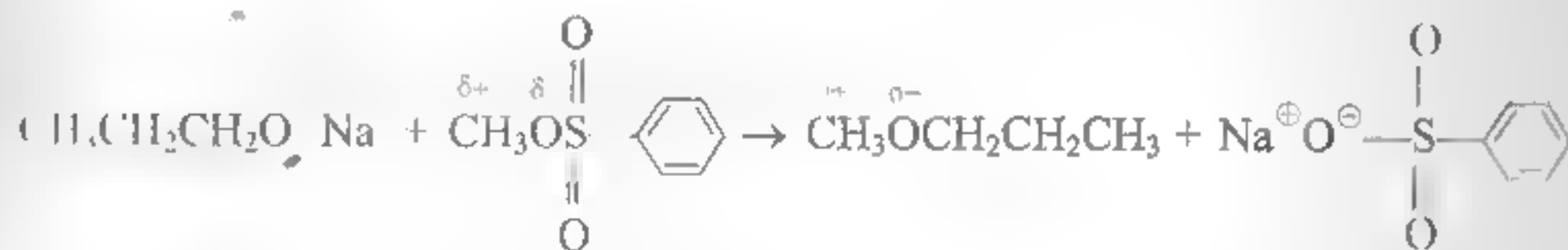
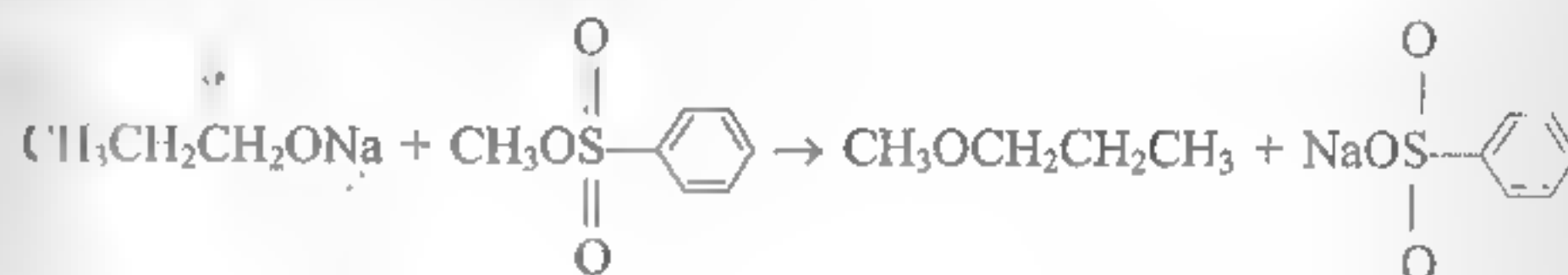
Lihtsustades näeme tuttavat nukleofiilset osakest, hüdroksiidiooni OH^- tee-
tule kasti ümber. Reaktsioonisaadustes näeme samuti nukleofiilset osakest, mis
loobult pidi tekkima lahkuvast rühmast. Joonistame talle punktirjoonega kasti.



Nüüd suudame reaktsiooni lõpuni lahti mõtestada. Tõmbame reaktsioonitsent-
ri ümber ja näitame noolega ründe suuna.



Võtame veel ühe keerulisema näite.



Looduslike halogeeniühendeid tuntakse äärmiselt vähe. Seevastu on inimene loonud ning kasutab laialdaselt väga suurt hulka mitmesuguseid halogeeniühendeid. Järgnevalt vaatleme peamiselt halogenoalkaane. Halogeene sisaldavaid polümeere käsitleme 6. peatükis.

Reaktsioonivõime teeb halogeeniühendid kasutatavaks või isegi asendamatuks paljude ainete valmistamisel. Hüdrofoobsuse tõttu lahustuvad halogeeniühendid vees äärmiselt vähe, kuid see-eest lahustavad nad hasti teisi hüdrofoobseid aineid. Nii kasutatakse halogeeniühendeid rasvade, õlide, vaikude, polümeeride jt. materjalide lahustamiseks. Tehnikas leiavad kasutamist peamiselt fluor- ja kloororgaanilised ühendid, kuna broomi ja joodi ühendid on väga kallid ja samuti ka toksilisemad.

Kõik halogeeniühendid, v.a. nende polümeerid, on rohkem või vähem mürgised, suurem osa neist aga väga mürgised. Kergesti lenduvad halogeeniühendid on narkootilise toimega. Organismis alluvad nad mitmesugustele muundumistele ning kutsuvad esile rasked kesknärvisüsteemi ja maksa kahjustusi. Mürgitused võivad lõppeda invaliidistumise või surmaga. Halogenoalkaanide toksilisus kasvab reas $RF < RCl < RBr < RI$.

Lahustitena on hästi tuntud **diklorometaan** CH_2Cl_2 (metüleenkloriid), **triklorometaan** $CHCl_3$ (kloroform), **tetraklorometaan** CCl_4 (tetrakloorsüsinik), **dikloroetaan** $ClCH_2CH_2Cl$, **trikloroeteen** $CCl_2=CHCl$ (trikloroetüleen) jpt. Kloroformi on kasutatud narkoosiks, kuid sellest loobuti ammu rankade kõrvaltoimete tõttu. Tetraklorometaan kasutatakse ka tulekustutusvahendina, sest ta ei põle (miks?) ja tema rasked aurud katavad ning isoleerivad tulekolde.

Freoonid on madala molekulmassiga alkaanide, enamasti metaani või etaani fluoro-kloroderivaadid. Freoonid veelduvad kõrgendatud rõhu all kergesti ka toatemperatuuril, rõhu alanemisel algav keemisprotsess neelab aga palju soojust. Sel põhjusel kasutatakse freoone külmutusmasinates, sealhulgas ka kodustes külmutites soojust neelava aienena. Sobivalt madala keemistemperatuuri tõttu kasutatakse freoone ka aerosooliballoonides propellandina, s.o. tarbekemikaali laialt pihustava vahendina. Freoonide kasutamine selleks otstarbeks on väga mugav, pealegi on freoonid väikestes kogustes praktiliselt ohutud.

Freoonid on keemiliselt väga püsivad ning õhku paisatuna jäävad nad kauaks ajaks muutumatuks. Tasapisi tõusevad nad atmosfääri kõrgematesse kihtidesse, kuni jõuavad umbes 25 km kõrgusel asuva osoonikihi. See osoonirikas atmosfäärikiht kaitseb loodust kalkide ultraviolettkiirte eest. Seesama kalk UV-kiirgus lõhub freooni molekuli radikaalideks, näiteks



Moodustunud radikaalid, iseäranis kloorradikaal (atomaarne kloor), osutuvad freooni lagunemise katalüsaatoriks, kutsudes esile järgneva ahelreaktsiooni:



See protsess lõhub osooni ja sidudes atomaarset hapnikku pidurdab ka osooni protsessi:



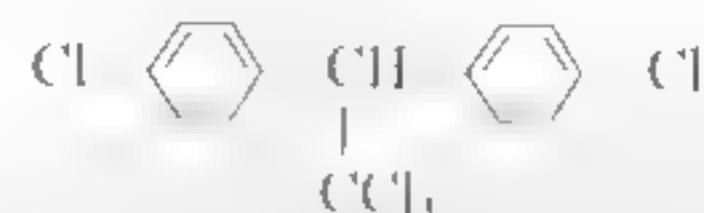
Freoonide tootmine kasvas pidevalt, kuni hakati täheldama osoonikihi hõrenemist ning polaaralade kohal levivate looduslike osooniaukude laienemist. Uurimused näitavad ka seda, et osoonikihi 1% nõrgenemine tingib ultraviolettkiirguse intensiivistumise maapinnal 2% võrra, see omakorda tõstab nahavähki haigestumise tõenäosust 4% võrra. 1987.a. Montreali kokkuleppega asusid arenenud riigid freoonide tootmist ja kasutamist piirama. Näemegi, et kuul-desodorandid on muundunud tuntuks kosmeetikavahendiks ja aerosoolpakendites kasutatakse freoonide asemel kergesti lenduvaid süsivesinikke (ettevaatust: tuleoht!).

Mõned näited freoonidest: CF_2Cl_2 (freoon-12), $CHFCl_2$ (freoon-21), CF_3CF_2Cl (freoon-115), CF_2ClCH_3 (freoon-142).

Pestitsiidid on bioloogiliselt aktiivsed ained, mida kasutatakse majandusele kahjulike elusorganismide, ka haigusetkitajate hävitamiseks (lad. k. *pestis* - katk, *caedere* - tapma). Kitsamas tähenduses on pestitsiid taimahaiguste ja -kahjurite (keened, putukad jms.) ning umbrohutõrjeks tarvitav mürgkemikaal. Pestitsiidide hulka kuuluvad ka paljud halogeeniühendid. Nimetame neist kahte.

Heksaklorotsükloheksaan e. heksaklooraan e. lindaan. Pestitsiididel on tavulise hulk erinevaid tehnilisi ja kaubanduslikke nimetusi, mis tihti ei kajasta nende keemilist loomust.

DDT (diklorodifenüültrikloroetaan).



Mõlemad on valged kristalsed ained, mis vees praktiliselt ei lahustu, kuid lahustuvad hästi orgaanilistes lahustites. Nad on väga mürgised putukatele, kuid õnneluseks ka selgroogsetele, kellel kahjustavad kesknärvisüsteemi ja eriti maksa. Nende mürkide toimemehhanismist saame rääkida orgaanilise keemia kursuse lõpul. On ilmnenu ka DDT mutageenne (päriliku struktuuri muutusi esilekutsuv) ja kantserogeenne (vähkitekitav) toime.

Kloororgaanilised pestitsiidid tulid kasutusele Teise maailmasõja päevil. Neid tarvitati algul sõjaväes parasitide tõrjeks, kuid varsti leidsid nad üha laiemat kasutamist põllumajanduses. DDT insektitsiidse (putukatõrje) toime avastamise eest anti Paul H Müllerile Nobeli preemia meditsiini alal. DDT tootmise käivitas 1944 a. USA-s Frank Mayo. Põllumajanduses tõrjus DDT välja väga mürgised ja kallid arseenipreparaadid, tervishoius võimaldas ta päästa arvatavasti 15 miljonit inimest malaariast ning ara hoida halga tahnilise soetõve, entsefaliidi, unitõve, katku ja epideemiaid. Umbes 50 kasutamisaasta vältel paisati looduseskeskkonda üle 5 miljoni tonni puhast DDT-d mitmesuguste preparaatide koostises.

Alguses näis DDT olevat inimkonna tõeline õnnistus, kuna teda peeti loomadele ja inimesele kahjutuks aineks. Hiljem selgus, et DDT, nagu teisedki kloororgaanilised tõrjeained, ei vasta pestitsiididele esitatavatele põhinõuetele. Nimelt peaks pestitsiid olema valikuliselt hävitav teatud liikidele ning kahjutu kasuliku elustiku suhtes, sealhulgas ka inimesele. Kuna seda on peaaegu võimatu tagada, peab pestitsiid looduseskeskkonnas pärast kasutamist kiiresti lagunema, ei tohi edasi kanduda toiteahelates ega kuhjuda organismis. Paraku DDT nendele nõuetele ei vasta. Lahustudes hästi rasvades, kandub ta edasi piimaga, kuhjub inimese ja loomade rasvkoos, kutsudes esile nii ägedaid kui kroonilisi mürgistusi. Eriti tundlikuks osutus inimene. Mürgistuse võib esile kutsuda juba 6 mg/kg, surmav on 70–85 mg/kg ning organismis pikkamisi lahustudes võib olla surmav doos vaid 14 eelmisest. Lisaks kõigele on DDT mullas ja vees väga püsiv, mistõttu tema kahjulik toime võib ilmneda alles aastaid pärast kasutamist. Samal põhjusel võib ta kanduda kaugetele oma tarvitamiskohast. Näiteks on DDT-d leitud pingviinide rasvkoos Antarktikas, kus teda pole iial kasutatud.

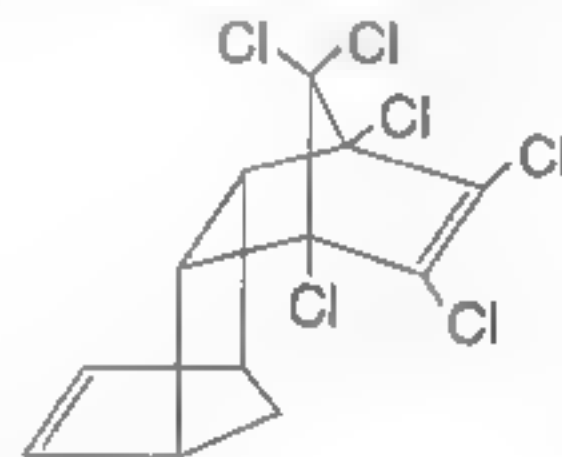
Kõne all olnud põhjustel on DDT ja teiste kloororgaaniliste pestitsiidide kasutamine kõigis arenenud maades keelatud (kasutatakse siiski veel Hiinas, Indias ja mõnedes teistes Aasia ja Aafrika riikides). Nende asemele on tulnud kiiresti lagunevad vähemohhtlikud pestitsiidid. Mõningaid neist vaatleme hiljem.

III SANDED

Punktis 3.3. pakuti analüüsimiseks kuut reaktsioonivõrrandit. Kui Sa pole neid lahendanud, siis tee seda nüüd. On teada, et metuulhalogeenidist tekib organismis esmalt metanool (CH_3OH), mis on teatavasti väga ohtlik mürk. Millisele reaktsioonile viitab see fakt? (Kas see on nukleofiil ning ensuimkatalüüsi toimimisel võib ta olla piisavalt efektiivne.)

Leia füüsikaliste konstantide tabelist mõningate freoonide keemistemperatuurid ning hindu neid seoses freoonide kasutamiseviisidega.

Arvuta, milline on kloori protsentuaalne sisaldus aldrini molekulis!



Aldrin on samuti üks kasutusel olnud kloororgaanilistest pestitsiididest. Ta on politsükliiline ühend (tüviühend e. süsivesinikskelett koosneb mitmest tsüklist), seepärast võiks arvata, et niisuguse aine sünteesimine on äärmiselt keeruline. Siiski struktuuri keerukus ei põhjusta kõigil juhtudel valmistamise keerulisust. Samuti võib ka mõni lihtsa struktuuriga aine olla raskesti valmistatav. Aldrin tuli kasutusele laiatarbemikaaluna just seetõttu, et tema tööstuslik tootmine osutus piisavalt lihtsaks ja odavaks.

4. ALKOHOLID

4.1. ALKOHOLID JA NENDE STRUKTUUR

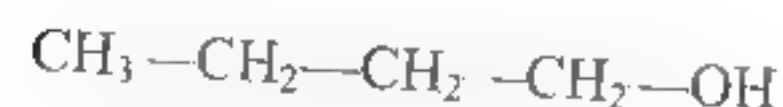
Aineid, mille molekulis tetraeedrilise süsiniku (sp^3 -süsiniku) aatomi juures asuv vesinik on asendatud hüdroksüülrühmaga $-OH$, nimetatakse **alkoholideks**. Alkoholid on hüdroksüühendid.

Alkohol: hüdroksüülrühm sp^3 -süsiniku küljes

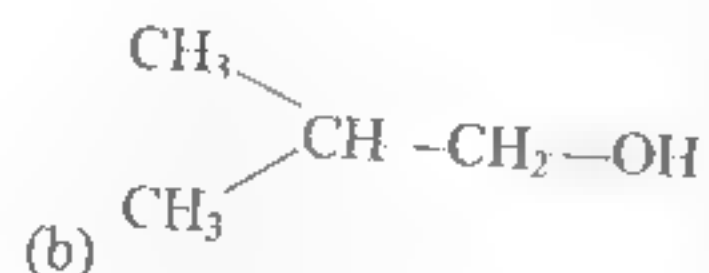
Kõige tuntum alkohol on kindlasti etüülalkohol ehk etanool, CH_3CH_2OH . Hüdroksüülrühm võib olla seotud ka muud tüüpi süsiniku aatomiga. Siis on tegemist enoolide, fenoolide vm. hüdroksüühenditega. Fenooli käsitleme edaspidi Eespool nägime, et alkoholid tekivad halogeeniühenditest nukleofiilse asendusreaktsiooni tulemusena. Niiviisi on võimalik mitmesuguseid alkohole valmistada. Alkoholide saamiseks on veel teisigi võimalusi. Mõningaid neist vaatleme hiljem.

Hüdroksüülrühm on seotud tetraeedrilise süsinikuga kovalentselt. See side on väga tugev. Seepärast pole alkoholidel vähematki keemilist sarnasust hüdroksiidioone andvate alustega.

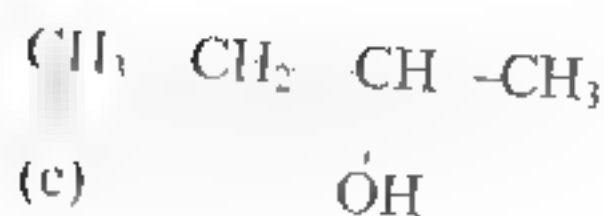
Hüdroksüülrühma olemasolust alkoholi molekulis tuleneb **asendiisomeeria**, mis on seotud hüdroksüülrühma erineva paigutusega süsivesinikahelas. Kombineerides seda ahelaisomeeriaga saame näiteks butanooli (C_4H_9OH) jaoks järgmised isomeerid:



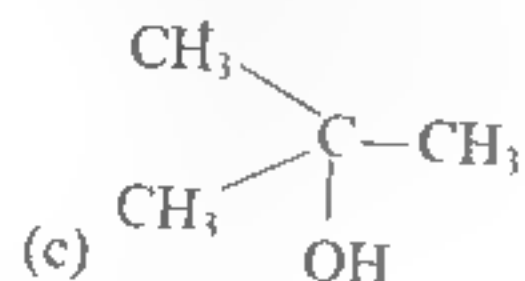
(a)



(b)



(c)



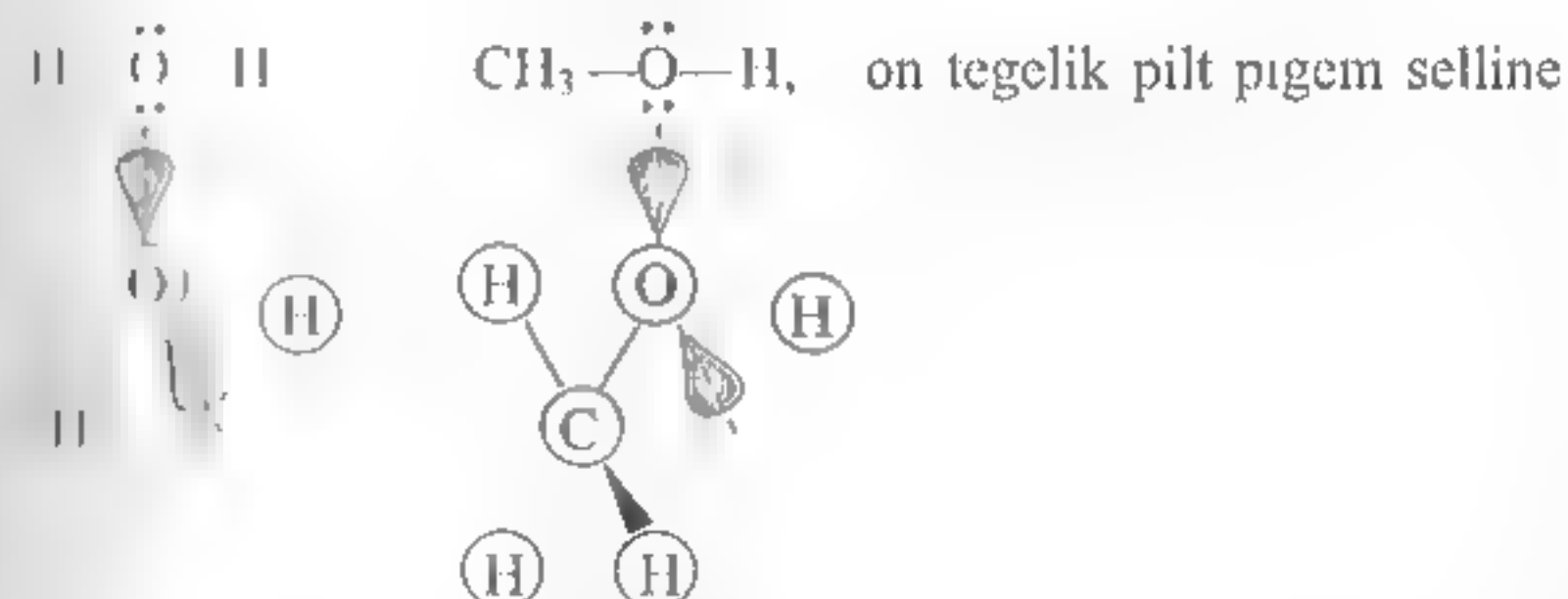
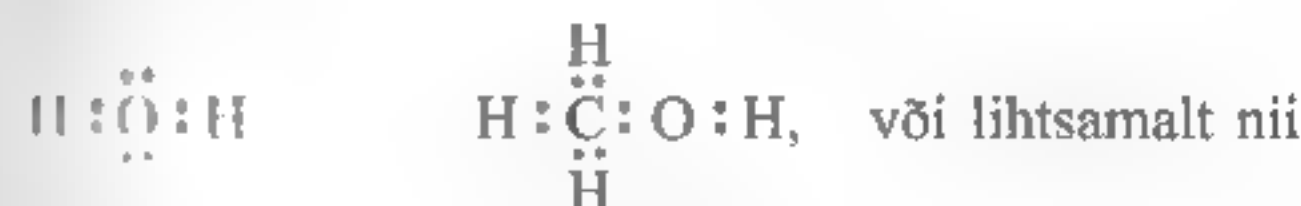
(c)

Siis on ained a ja b ning c ja d paariti teineteise suhtes *ahelaisomeerid*, a ja c ning b ja d omakorda erinevad teineteisest kui *asendiisomeerid* hüdroksüülrühma paigutuse poolest.

Alkoholi molekulis võib olla ka mitu hüdroksüülrühma. Selliseid alkohole nimetatakse *mitmehüdroksüülseteks*. (Vanemas kirjanduses võime kohata nimetust *mitmealuselised alkoholid*.) Peaaegu mitte kunagi ei ole aga ühe sp^3 -süsiniku juures mitut hüdroksüülrühma, kuna sellised ühendid ei ole püsivad.

Hüdroksüülrühma hapnik alkoholi molekulis on samuti tetraeedriline, nagu hapniku aatom vee molekulis.

Kuigi on tavaks nende ainete elektronstruktuuri kujutada näiteks niimoodi



Võrreldes süsiniku aatomiga on hapnikul justnagu kaks valentsi kasutamata. Täpsemalt väljendudes, hapniku aatomil on kaks vaba elektronipaari, mida saab kasutada ühendavate sidemete moodustamiseks. Need elektronipaarid asuvad orbitaalidele, mille suunad sihivad mõttelise tetraeedri vabadesse tippudesse. Tetraeedri ülejäänud tippu on hõivatud vastavalt süsiniku ja vesiniku aatomi poolt.

Vesiniku teise alkoholi molekuli või vee molekuliga moodustub ühe sellise vaba elektronipaari arvel. Seesama toimub järgmise partneriga hapniku aatomi teise vaba elektronipaari abil. Nõnda moodustub vedelikus ja loomulikult ka tahkes olekus hüdrogeeniline struktuur suurest hulgast molekulidest.

Vaatleme veel alkoholide elektronstruktuuri. Hapnik on teatavasti tublisti elektronegatiivsem kui süsinik või vesinik. Seepärast on sidemed süsinik-hapnik või vesinik-hapnik polariseeritud niimoodi, et elektronpilv on nihutatud hapniku aatomi suunas. Süsiniku aatomil ja vesiniku aatomil jääb valentsorbitaal seetõttu

... vahem täidetuks kui mittepolaarse (ühtlase elektronijaotusega) sidem
korral. Süsiniku ja vesiniku aatomil on niisiis positiivne osalaeng:



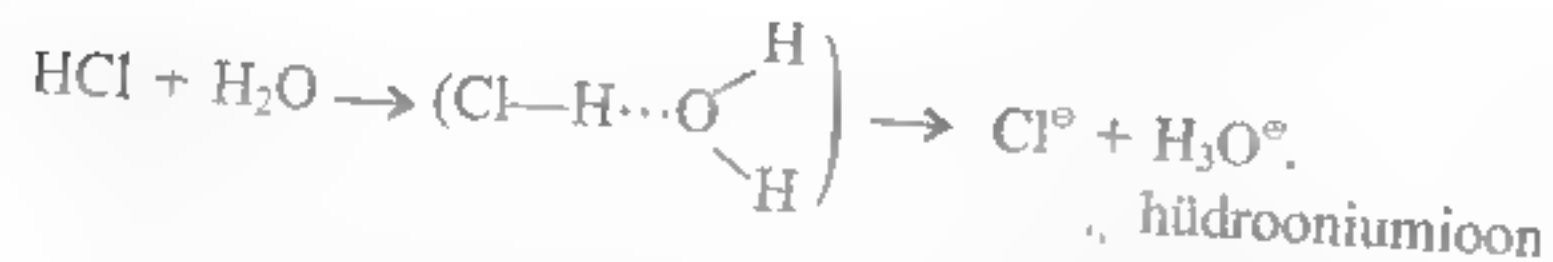
Sin teeme väga olulise järelduse, alkoholi molekulis on hapniku aatomil
nukleofiilsustsenter, hapnikuga seotud süsiniku ja vesiniku aatomitel aga
elektrofiilsustsentrind.

Lisaks võtame arvesse teadaoleva fakti, et side süsinik-hapnik on palju püsiv
vam kui side vesinik-hapnik. Nüüd võime tuletada pea kõik alkoholide keemilised
omadused.

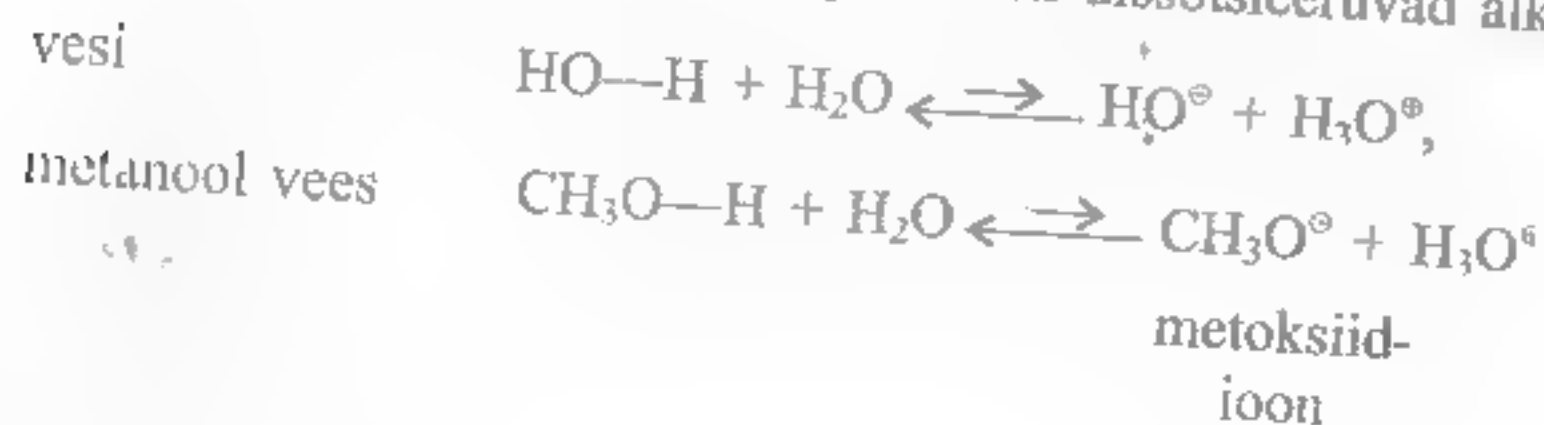
4.2. ALKOHOL KUI HAPE

Eespool järeldasime alkoholide elektronstruktuurist, et eelistatult katkeb side hap-
niku ja vesiniku vahel. Kuna see side on polaarne, moodustuvad tema katkemisel
ioonid: positiivne prooton ja negatiivne anioon laenguga hapniku aatomil. See
tähendab, et alkohol võib käituda kui hape.

Happe dissotsieerimiseks tuleb prooton üle anda mingile alusele, näiteks
veele.



Niimoodi dissotsieerub ka vesi ja samuti dissotsieeruvad alkoholid:



Hapu teame, on see tasakaal vee puhul väga tugevasti vasakule nihutatud. Sel-
lase on tasakaalu asend ka metanooli ja teiste lihtsamate alkoholide korral. Seega
on alkoholid, nii nagu vesigi, väga nõrgad happed. Alkoholid on isegi pisut nõrge-
mad happed kui vesi.

Lisaks praktikas ettetulevaid happeid (näiteks H_2CO_3) on alkoholidest tuge-
mad.

Vee dissotsiatsioonitasakaalu võrrandi paremal poolel näeme aniooni – hüd-
roksiidiooni. Alkoholide korral nimetatakse sellist aniooni alkoksiidiooniks. Meta-
anoolist tekib metoksiidioon, etanoolist etoksiidioon jne.

Alkoksiidioon on väga nõrga happe anioon. Seega on ta ise väga tugev alus,
mis ju nõrk hape seepärast nõrk, et tema molekuli anioonse osa seob tugevasti
protonit. Tugeva happe anioon on nõrk alus, sest seob prootonit nõrgalt ja loovu-
ch selle kergesti. Dissotsiatsioonitasakaal on nõrga happe korral nihutatud vasa-
kule ja tugeva happe korral paremale.

Kuna alkoksiidioon on tugev alus, on ta üksiti ka tugev nukleofiil. Kuigi mitte
juba alati, on tugevad alused sageli ka head, s.t. reageerimisvõimelised nukleofiil-
id. Paraku on alkoholi vesilahuses, samuti ka puhtas alkoholis alkoksiidioonide
kontsentratsioon kaduvväike ning mingid nukleofiilsed reaktsioonid alkoksiidioo-
nide osavõtul pole seal mõeldavad.

Vee asemel tuleks kasutada palju tugevamat alust, siis nihkuks dissotsiatioo-
nitasakaal kaugemale paremale ja alkoksiidioonide kontsentratsioon oleks seega
suurem. Isepooldest, naatriumhüdrokxiidi lisamisel alkoholile püstitub tasakaal:



Vee lisamisel nihkub tasakaal muidugi vasakule. Samuti on tasakaal nihutatud
vasakule siis, kui võetud alkohol sisaldas palju vett. Kuid isegi väikese veelisandi
korral on pärast naatriumhüdrokxiidi lisamist lahuses mitu korda rohkem etoksiid-
ioone ($\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$) kui hüdrokxiidioone, s.t. tasakaal on märgatavalt paremale poole
nihutatud. See fakt näitab täiesti ilmekalt, et **alkohol on hape**.

Eespool toodud tasakaaluvõrrandis on üheks reaktsioonisaaduseks alkoholaat,
mis on vihmab sellele, et tegemist on alkoholi soolaga (vrd. nt. sulfaat, nitraat jt.).

Alkoholaat on alkoholi sool.

Alkoholaadi valmistamiseks on siiski kõige sobivam kasutada alkoholi reaktsiooni mõne aktiivse metalliga, näiteks naatriumi või kaaliumiga, kuna see reaktsioon on pöördumatu:



Niiviisi reageerivad metalliga paljud happed. See pole üldse happe ja aluse vaheline reaktsioon, vaid redoksprotsess, kus naatrium redutseerib hüdroksüülrühma vesiniku aatomi vabaks vesinikuks ja ise oksüdeerub seejuures naatriumiooniks. Pea meeles, et redutseerub ainult hüdroksüülrühma vesinik. Alkoholi alküülrühma vesinikud niiviisi ei reageeri.

Vee või happe lisamisel sellele reaktsioonisegule laguneb saadud alkoholaat

Alkoholi molekuli võib vaadelda koosnevana süsivesinikrühmast ja hüdroksüülrühmast: R-OH. Süsivesinikosa on suhteliselt püsiv ja muundub ainult vähestes reaktsioonides, nagu võis näha alkaanide juures. Hüdroksüülrühm võib osaleda paljudes reaktsioonides ning seetõttu on hüdroksüülrühm alkoholi molekuli kõige kergemini muunduv osa. Selliseid molekuliosi nimetatakse **funktsionaalseteks rühmadeks**. Halogeenühendite funktsionaalne rühm koosneb ainult ühest, halogeeni aatomist. Hüdroksüülrühm koosneb kahest aatomist. Tuntakse ka suuremaid funktsionaalseid rühmi, mõningaid neist vaatleme edaspidi. Aineklassi, nt. halogeenühendite, alkoholide, karboksüülhapete jt. omadused on määratud eeskätt funktsionaalse rühma omadustega.

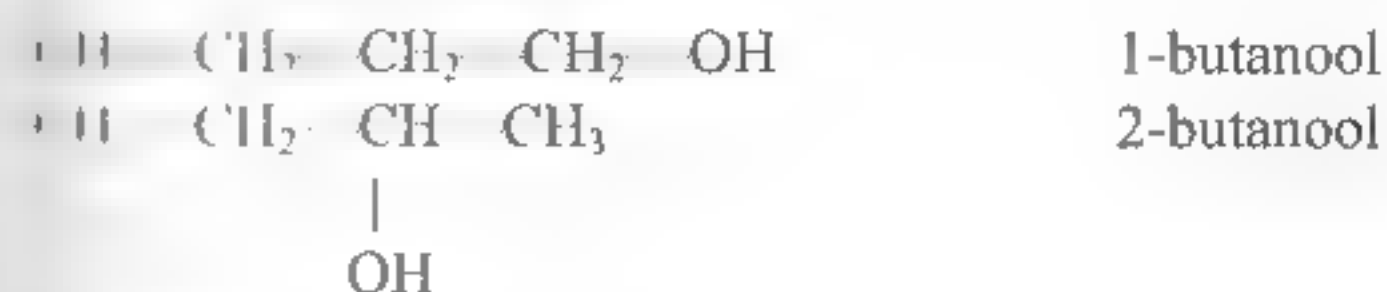
Ühendite nimetused püütakse sobival viisil siduda aineklassi nimega, et niiviisi kajastada nende keemilist loomust.

Alkoholi ühendi kuuluvust

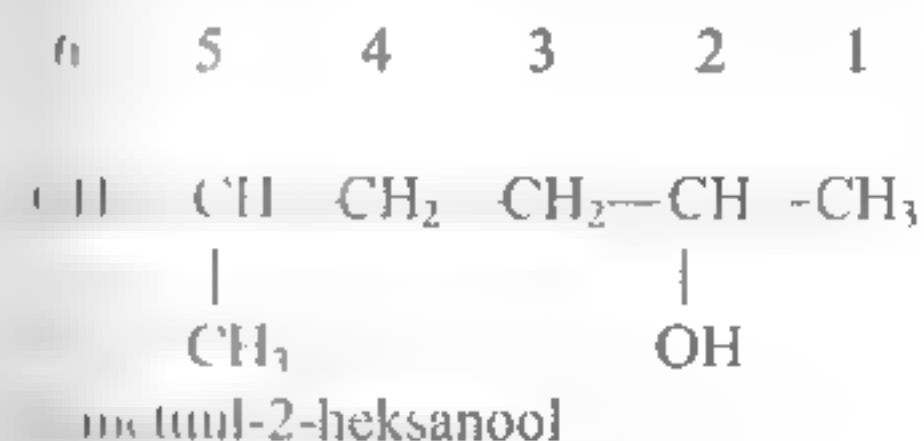
Alkoholide jaoks on lühend **-ool** (alkoh-), mis ühendatakse vastava süsivesiniku nimetusega. Alkaani nimetuse esialgne lõpp **-aan** lüheneb:

CH_4 metaan	CH_3OH metanool	C_2H_6 etaan	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ etan
-------------------------	------------------------------------	---------------------------------	---

Isomeeride eristamiseks peab näitama rühma asukoha tüviühendi ahelas:

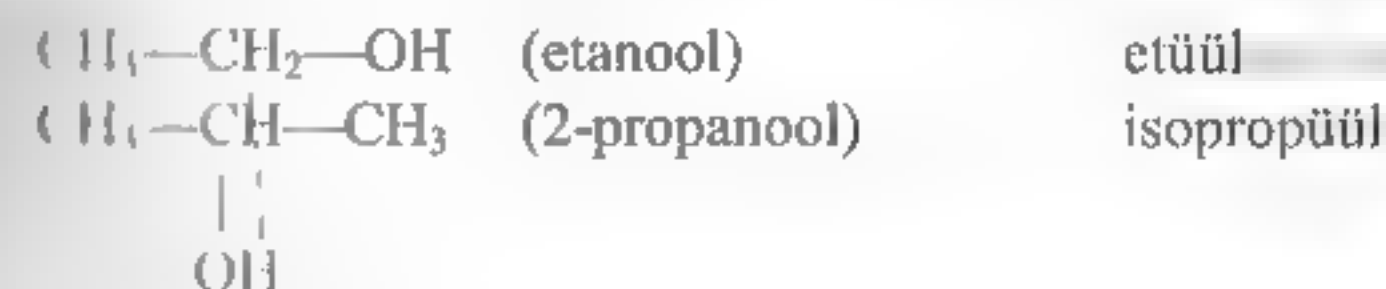


Võimaluse korral antakse funktsionaalsele rühmale väikseim kohanumber:

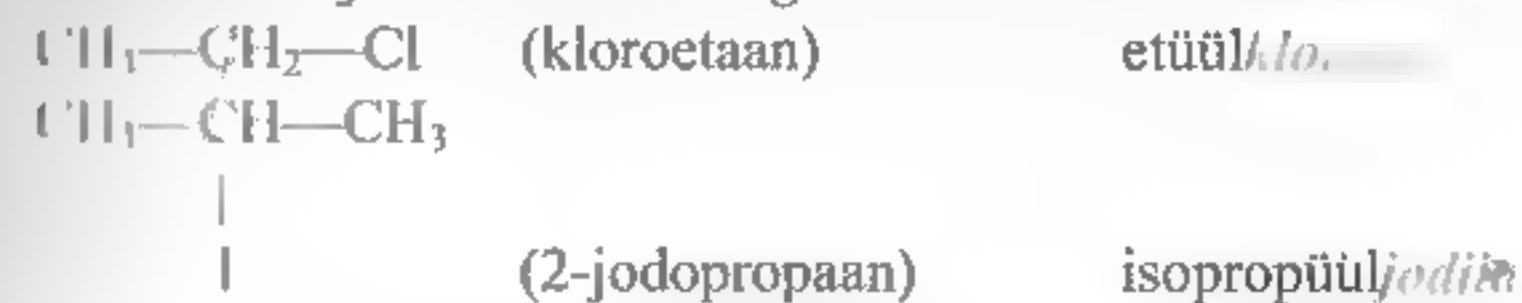


Mitut hüdroksüülrühma sisaldavaid alkohole nimetatakse dioolideks, trioolideks jne., ka polüoolideks.

Funktsionaalnomenklatuuri järgi moodustatakse alkoholi nimetus süsivesiniku nimetusest, millele lisatakse liide **alkohol**:



Meenutame ja võrdleme halogeenühendite nimetuste moodustamist:



Pea meeles, et nimetus isopropanool on ebakohane, kuna selles on segatud kahe erineva nomenklatuuri põhimõtted.

Alkoholide üldnimetus piiritused on vananenud ning käibelt kadunud. Tavaliselt mõistetakse piirituse all harilikult etanooli.

ÜLESANDED

- ÜLESANDED**
1. Mis on funktsionaalne rühm? Sõnasta vastus ja otsi näiteid.
 2. Kujuta 2-pentanooli mitmel erineval viisil: lihtsustatud struktuurivalem, tasapinnaline struktuurivalem, graafiline kujutis.
 3. Punktis 4.1. on toodud butanooli isomeerid. Anna neile nimetused ning lea nende sulamis- ja keemistemperatuurid. Seosta neid andmeid alkoholide struktuuriga.
 4. Kirjuta võrrandid järgmistele sünteesiprotsessidele:
 - a) isopropüülalkohol 2-jodopropaanist,
 - b) tsükloheksanool bromotsükloheksaanist,
 - c) 1,4-butaandiool 1,4-diklorobutaanist.
 5. Alkoholat laguneb vee lisamisel. Milles seisneb selline lagunemine? Kirjuta reaktsioonivõrrand.
 6. Mis juhtub, kui hoida alkoholaati lahtiselt õhu käes? Arvesta, et labori õhk sisaldab alati CO_2 ja niiskust.

4.4. ALKOHOLIDE TEISI OMADUSI

Alkoholide happeliste omadastega tutvusime eelmises õppetükis. Kuna hüdroksüülrühma vesinikul on positiivne osalaeng, võib ta hästi osaleda vesiniksideme moodustamises. Nii nagu vee molekulid, võivad ka alkoholi molekulid moodustada vesiniksidemeid omavahel ja samuti vee molekulidega. Sellest ongi põhjustatud alkoholide hüdrofiilsus ning hea lahustuvus vees. Vmune vaide kehtib küll ainult lühema süsinikahelaga alkoholide, nn. madalamate alkoholide kohta. Kõrgemad alkoholid, st. pika süsinikahelaga alkoholid, lahustuvad vees vähe. Metüül-, etüül- ja mõlemad propüülalkoholid segunevad veega igas vahekorras. Butüülalkoholide lahustuvus on umbes 10 g 100 ml-s vees, kuid tert-butüülalkohol lahustub vees pursamatul hulgal. Pentanoolide lahustuvus on mõni gramm 100 ml-s vees ja veel kõrgemad alkoholid lahustuvad üpris vähe. **Milles on põhjus?**

Alkoholide lahustuvuse vees tagab hüdroksüülrühma ja vee molekulide vaheline tugev vastastikmõju, s.o. vesiniksideme moodustumine. Süsivesinikud ja ka süsivesinikahel on hüdrofoobsed, s.o. vett tõrjuvad, vesikeskkond on neile võõras. Veel enamgi, kui tahaksime hüdrofoobset osakest paigutada vee sisse, peaksime

tema jaoks augu vee molekulide vahelistest vesiniksidemetest moodustatud struktuuris, s.t. osaliselt lõhkuma seda struktuuri. Järelikult hüdrofoobse osake lahustumine vees oleks energeetiliselt ebasoodne ja seepärast ei toimugi. Vahelise süsivesinikahela korral on vesiniksidemete moodustumisest tulenev energivõit ülekaalus. Kui aga ahel pikeneb, ilmneb peagi energeetiline „puudujääk“ ning lahustuvus väheneb. Erandiks on tert-butüülalkohol, mille kerakujuline molekul annab suhteliselt vähe ruumi vee struktuuris ning lahustub seetõttu suurepäraselt. Dioolid ja trioolid segunevad veega igas vahekorras (**miks?**).

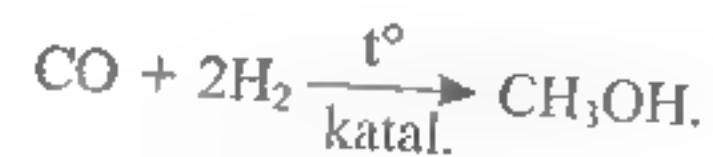
Alkoholide keemiliste omadustega, s.t. neile omaste reaktsioonidega, tutvume järelevalt sedamööda, kuidas õpime tundma orgaanilise keemia põhitõdesid. Põhpu võime alkoholi struktuurist tuletada järgneva. Hüdroksüülrühmaga seotud ootomil asub elektrofiilsustsenter. Nukleofiilse asenduse korral selle tsentri puures osutub lahkuvaks osakeseks hüdroksiidioon. See on sedavõrd tugev nukleofiil, et on raske leida teist nukleofiili, mis teda välja tõrjuks. Nukleofiilne asendusreaktsioon alkoholi molekulis toimub vaid üksikutel erandjuhtudel. Küll aga toimub alkohol ise nukleofiilse reagentina.

Alkoholid on vaid osaliselt oksüdeerunud süsivesinikud. Seepärast võivad alkoholid nii oksüdeeruda kui ka redutseeruda. Alkohole on võimalik redutseerida süsivesimikeks, kuid sellel ei ole suuremat praktilist tähtsust. Alkoholid põlevad nagu kõik muud orgaanilised ained, kuid alkoholide põletamisel on praktiline väärtus vaid siis, kui nad on väga odavalt kättesaadavad. Mõnel maal (nt. Brasiilias) kasutatakse metanooli suhkruroo jääkidest ning kasutatakse mootorikütusena või kütteksandina. Juhitava oksüdeerimisprotsessi abil valmistatakse alkoholidest aldoole, ketoonid, karboksüülhappeid.

Organismi sattunud alkoholid oksüdeeritakse järk-järgult lõpuni. Nii alkoholid kui ka nende oksüdeerimise vahesaadused (aldehüüdid, karboksüülhapped jm.) on enam või vähem mürgised. Õnneks võib teatud osa alkoholist muutumatul kujul organismist välja kanduda. Alkoholid on üldiselt narkootilise toimega. Mürgistuse tõttu kahjustavad nad kesknärvisüsteemi, maksa ja neerusid. Metanool ja kõrgemad alkoholid (alates C_6) tekitavad nägemisorganite pöördumatuid kahjustusi. Alkoholid C_2 – C_4 , eriti hargnemata ahela korral, on suhteliselt vähem mürgised, s.t. nende surmav kogus võib ulatuda mitmesaja grammi, kuid see on väga individuaalne. Teised alkoholid on mürgisemad. **Erakordselt ohtlik on metanool.** Isegi 10 ml metanooli sissevõtmine võib põhjustada raske mürgistuse ning pimeduse. Juba 30 ml metanooli on tavaliselt surmav. Metanool on ka selle poolest ohtlik, et imendub hästi läbi naha ning erinevalt teistest alkoholidest võib metanoolimürgistuse saada ka tema aurude sissehingamisel.

ALKOHOLIDE ESINDAJAID

Metanool CH_3OH on tuntud ka puupiirituse nime all, sest varem saadi teda puidu-
utmisel. Nüüdisajal valmistatakse metanooli süsinikoksüdi redutseerimisel ka-
talüsaatorite abil.



Metanooli kasutatakse keemiatööstuses suurtes kogustes (miljoneid tonne aas-
tas), samuti ka lahustite koostisosana. Väliste omaduste poolest on metanool peaa-
gu eristamatult sarnane etanooliga ja see on põhjustanud hulganisti traagilisi
eksitusi. Ei tohi iialgi tarvitada tundmatu päritoluga alkohoolseid jooke!

Etanool $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ e. etüülalkohol, tavakeeles ka lihtsalt alkohol ehk piiritus,
jääb tööstusliku toodangu mahu poolest metanoolile veidi alla, kuid on samuti täh-
tis lahusti ja sünteeside lähtecaine. Peale selle on etanoolil eriline suhe inimkonnaga.
Etanooli valmistatakse põhiliselt kahel viisil: etüleeni katalüütilisel hüdraati-
misel $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ja sahhariidide (tammsete materjalide) kää-
ritamisel $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \rightarrow 2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + 2\text{CO}_2$.

Kuna etüleen on naftatöötlemise saadus, sõltub nende protsesside tasuvus nafta
hinnast. Kui nafta oli odav, osutus toiduainetest saadav alkohol sünteetilisest kalli-
maks. Nafta hinna tõustes ning mitmesuguste toiduaine- ja puidutööstuse jäätmete
kääritamise rakendamisega jäi sünteetiline etanool vähem konkurentsivõimeliseks.
Naftavarude kahanemisega muutub hoopis etüleeni tootmine käärimisalkoholist ta-
suavamaks. Nii või teisiti, kogu inimesega vahetult kokkupuutuv etanool (farmaat-
südatooted, kosmeetika, alkohoolsed joogid) peab enamiku maade seaduste järgi
olema valmistatud kääritamise teel.

Õlut tunti muistses Egiptuses ja Babuloonias, ka veini valmistati juba enne
3000 a. e.Kr., kuid käärimisprotsessi olemus jäi kauaks ajaks selgusetuks. Maail-
makuulus prantsuse keemik ja mikrobioloog Louis Pasteur (1822-1895) tõestas, et
käärimine on mikroobide elutegevuse tagajärg, kuid selle mehhanismi suhtes jäi ta
vitalistlikule vaatekohale. Asjad pani paika saksa teadlane Edward Buchner
(1860-1917), kes näitas, et käärimine ei ole tingimata seotud elusrakkudega, vaid
käärimist võivad põhjustada käärimisvedelikus sisalduvad keemilised ühendid.
Hiljem selgus, et need ained on ensüümid. E. Buchnerile anti tema avastuse eest
1902. a. Nobeli preemia.

Inimisesse ei ole alkoholi sisaldus kuigi kõrge. Sõltuvalt liigist ning muu-
tust tingimustest surevad pärmiseened 7-14-protsendilises etanooli lahuses ning
loomade lakkab. See on mõistetav, kuna alkohol on selliste organismide heitaine.
Kui muukera võrrelda hüiglasliku käärimistõrrega, kummitab ka inimkonda
prospektiv surra oma jäätmete sisse.

Puhita etanooli valmistamine sai võimalikuks destilleerimisvõtete täiustumise-
ga. Arvatakse, et ristsõdijad tõid Euroopasse araabia alkeemikute destilleerimis-
kannid, kuid väga algeliste jahutite tõttu ei olnud need seadmed sobivad kergesti
hõlguvate vedelike destilleerimiseks. Alkoholi tootmine sai alguse 11. sajandi Ita-
alias, ilmselt tänu destilleerimisaparaatide täiustumisele. Nimetus *alkohol* pärineb
arabia keelest, kuid tähendab väga peenikest ning kerget pulbrit, mis hõlpsasti
lendu tõuseb. Kuulus keemik Theophrastus Paracelsus (1493-1541) nimetas selli-
st kergesti aurustuva „veinivaimu“ (lad. k. *spiritus vini*, sks. k. *Weingeist*).

Enimste destillatsiooniseadmete, nn. rektifitseerimiskolonide kasutamisega on
võimalik saada alkoholi, mis sisaldab umbes 95,5 % etanooli ja 4,5 % vett. Selline
õnn on kindla koostisega ning destilleerub 78,15 °C juures. Täiesti veevaba eta-
nool („absoluutne alkohol“) keeb natuke kõrgemal 78,4 °C juures. Alkoholi abso-
luutseerimiseks tuleb vesi keemilisel või füüsikalisel viisil siduda.

Alkohoolsed joogid jagunevad põhimõtteliselt kahte suurde klassi: need, mida
destilleeritud (õlu, vein) ja destilleerimissaadused. Viimased jagunevad omal
korral paljudeks alaliikideks. Mõningaid ei destilleerita eriti puhtaks, et säilitada
neile loomulik maitse ja lõhn. Nii saadakse konjak (brändi), viski, rumm jt. joo-
gid, mille maitset kujundatakse mõnel juhul veel kestva laagerdamisega tamme-
puust või põletatud puust vaatides. Täiesti puhtast etanoolist valmistatakse viinu
(vodka), likööri jm., kuid on ka segavariante.

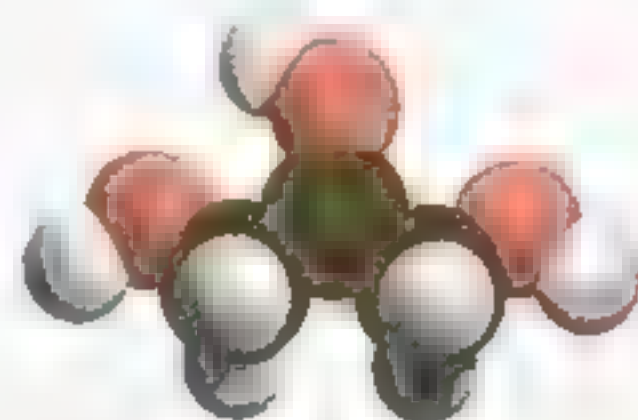
Inimese kehas oksüdeeritakse etanool etanaaliks, see omakorda (ja märksa ki-
iremini) äädikhappeks ning lõpuks CO_2 -ks ja veeks. Mõningane osa alkoholist kan-
duks organismist välja. Vahepeal, enne organismist kadumist, mõjustab etanool
inimese närvisüsteemi. Joobe korral on igas mõttes tegemist mürgistusega. Etanool
oksideeritakse ensüümi alkoholi dehüdrogenaasi toimel. Alkoholi dehüdrogenaasi
toimib nii maos kui maksas. Tavaliselt oksüdeerub oluline osa etanoolist maos ja
võib tunduda jõudnud osa lagundatakse maksas. Kui puuduks kaitsemehhanism
mao alkoholi dehüdrogenaasi näol, oleks alkohol inimesele üliohlik mürk. Enami-
kül muustest on mao alkoholidehüdrogenaasi aktiivsus kaks kuni neli korda madu-
lam kui meestel. Sellega ongi seletatav naiste nõrgem alkoholitaluvus. Teiselt poolt
et ole meestel mingit alust joodud alkoholikogustega kiitlemiseks, sest suurem osa
sellist kõrvaldatakse maos ega jõuagi verre.

Puskariõli on destillatsioonijäak etanooli eraldamisel käärmissesgust. See koosneb peamiselt isobutüülalkoholist ning kahest pentanooli isomeerist (2-metüül-1-pentanool ja 3-metüül-1-pentanool). Need alkoholid annavad puskarile ja mõnele teisele alkoholsete joogile iseloomuliku lõhna ja maitse. Puskariõli alkoholid tekivad käärmissel valgulistest materjalidest, sh. surnud käärmiss bakterite valikutest mõnede aminohapete muundumise lõppsaadusena. Need alkoholid on õiged mürgised ning kaovad organismist aeglaselt. Puskariõli sisaldavad kõik alkoholised joogid, mida pole destilleeritud (õlu, vein, sake jt.) või puhastatakse destillatsioonil vaid osaliselt (puskar, mõned viskid jt.). Selliste jookide tarbimisele järgnevad ebameeldivad jääknähud on suures osas tingitud mürgistusest puskariõli alkoholidega.

Etaandiool $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ on tehnikas tuntud etüleenglükooli nime all. Glükoolideks nimetatakse ka teisi dioole. Etaandiool on kõrge keemistemperatuuriga (198°C), lahustub vees hästi ning tema vesilahused on madala külmutustemperatuuriga. Seepärast kasutatakse etüleenglükooli nn. antifriiside (automootorite jahutussegude) koostises. Etaandiool on väga mürgine.



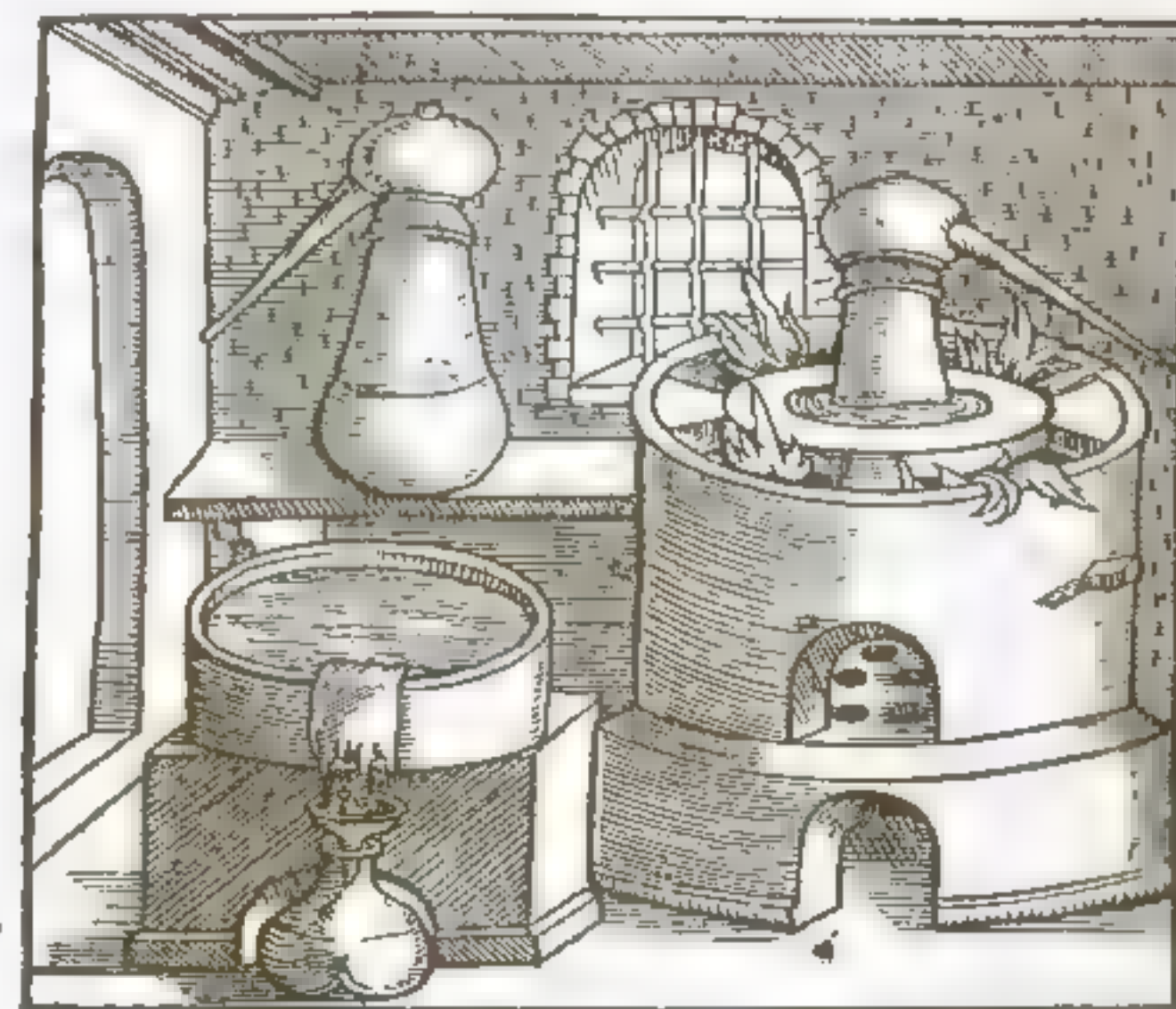
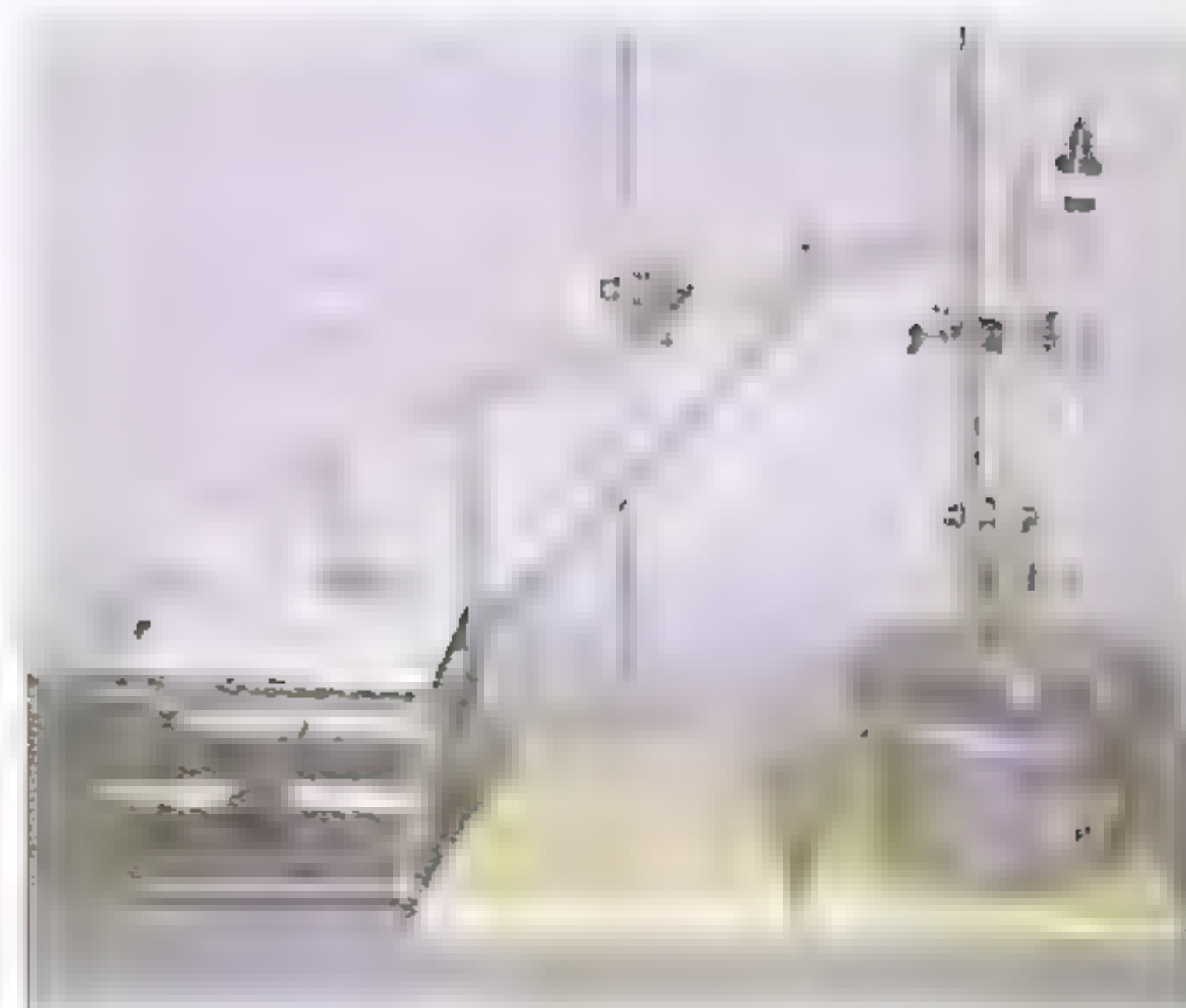
etaandiool



glütserool

Glütserool $\text{HOCH}_2\text{CHOHCH}_2\text{OH}$, vanema nimetusega glütseriin, on kolmehüdroksuline alkohol 1,2,3-propaantriool. Glütserool on looduslik ühend, teatud mõttes isegi toitaine. Tema molekulijaak kuulub kõigi rasvade koostisse. Glütserool on viskoosne vedelik, mis seguneb hästi veega. Glütserooli kasutatakse ka kosmeetikapreparaatides.

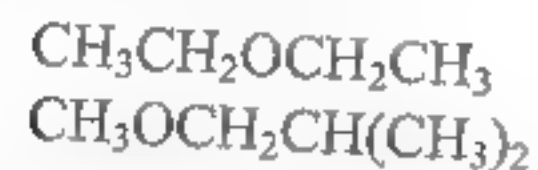
...vne laboratooriumi
...adecumisseade.



...mukute
...destillatsiooniseade.
...amatust „Alchemiae Gebri
...odix philosophi solertissimi”
...mberg, 1545.

1.6. EETRID

Eetriteks nimetatakse aineid üldvalemiga R-O-R' , kus R ja R' süsivesinikrühmad võivad olla ka erinevad, lõplike -eet.



dietüüleeter
isobutüülmetüüleeter

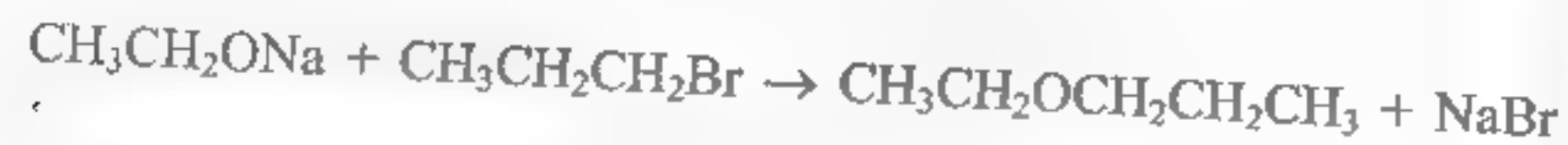
Rühmitus C-O-C on eetrile iseloomulik, kuid ta võib olla ka osa mõnest keerulisemast struktuurist (atsetaal, glükosiid jt.). Nagu hiljem näeme, on need ühendid liigitatavad eetrite hulka. Eetri rühmitust nimetatakse ka eetrisillaks või eetrisidemeks. Sellised nimetused, eriti viimane, pole kuigi õnnestunud.

Enamik eetreid on keemiliselt püsivad. Kuigi side süsiniku ja hapniku vahel on polaarne, $\delta^- \text{C} - \delta^+ \text{O}$, on seda raske lõhkuda, sest tekiks väga tugev nukleofiilne aloksüidioon R-O^- ning väga tugev elektrofiilne karbokation R^+ . Need eelistavad dissotsieerumisele üldiselt tagasiühinemist. Ka nukleofiilne asendus süsiniku elektrofiilsustsentril juures on raskendatud, sest lahkuvaks osakeseks oleks väga tugev nukleofiil.

Eetrid oksüdeeruvad suhteliselt kergesti hapnikuga seotud süsiniku juures. Teivad peroksiidid, mis on äärmiselt plahvatusohtlikud isegi lahustunud olekus. Põhikemajalisel seismisel moodustuvad eetripudelid õhuhapniku toimel peroksiidid ning eetri destilleerimisel võivad need plahvatada. Sel põhjusel nõuab eetritega ümberkäimine ettevaatust.

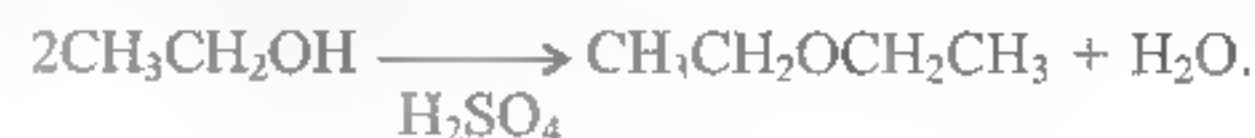
Eetri molekulid ei saa omavahel vesiniksidemeid moodustada, seepärast on eetrid väga lenduvad. Ka veega ei anna nad vesiniksidemeid ning seetõttu lahustuvad vees väga vähe või üldse mitte. Samal ajal on eetrid heades lahustiteks paljudele orgaanilistele ainetele ning see määrab ka eetrite kasutamise tööstuses ja laboratooriumides.

Kõige üldisem eetrite saamisviis on reaktsioon alkoholaadi ja alküülhalogeniidide vahel, näiteks



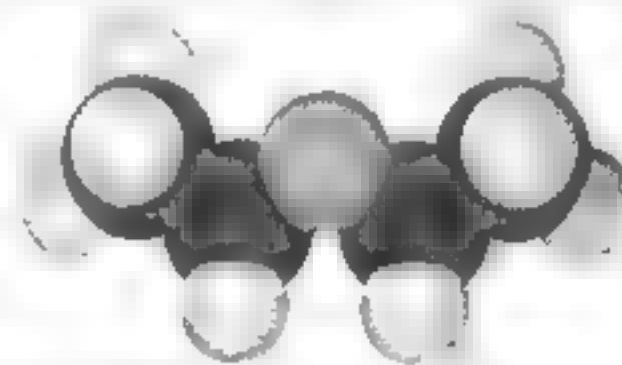
Analüüsi seda reaktsiooni varemõpitu alusel!

Alkoholi eetrit on võimalik saada lühikese ning hargnemata ahelaga alkoholi ja väikese happelisandi manulusel. Nii toodetakse näiteks dietüüleetrit, mille meetod ei ole üldise tähendusega.



Alkoholi eetrite esindajaid.

Dietüüleeter $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ on kõige tuntum eeter ning tavakeeles tuntakse seda lihtsalt eetri nime all. Dietüüleetrit kasutati laialdaselt narkoosiks, kuid see on asendatud ohutumate kõrvaltoimete. Peamine kasutusviis on lahustina. Tuleb märkida, et dietüüleeter on väga lenduv (keemistemperatuur 35°C), kuid see on õhust raskemad (arvuta eetri molaarmass!). Seepärast võivad eetri auru koguneda laborilaua pinnal ning süttides põletileegist või lahtisest küttekoldest põhjustada ohtliku plahvatuse.



diethyl ether

Metüül-tert-butüüleeter $\text{CH}_3\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ on kõige suuremas koguses toodetud eeter (üksnes USA-s üle 3 milj. tonni aastas), sest seda kasutatakse antidekava (oktaaniarvu tõstva) lisandina ökoloogilise, s.o. pliivaba bensiini valmistamisel.

Epoksidid on erilised kolmelülilise epoksüühmaga eetrid $\text{R}-\text{CH}-\text{CH}-\text{R}$.



Epoksidid, mis sisaldavad epoksüühmi, kasutatakse epoksüvaikude tootmisel ja ka kasutatakse liimide (epoksiimid) ja muude kulumalt kõvenevate materjali valmistamiseks.

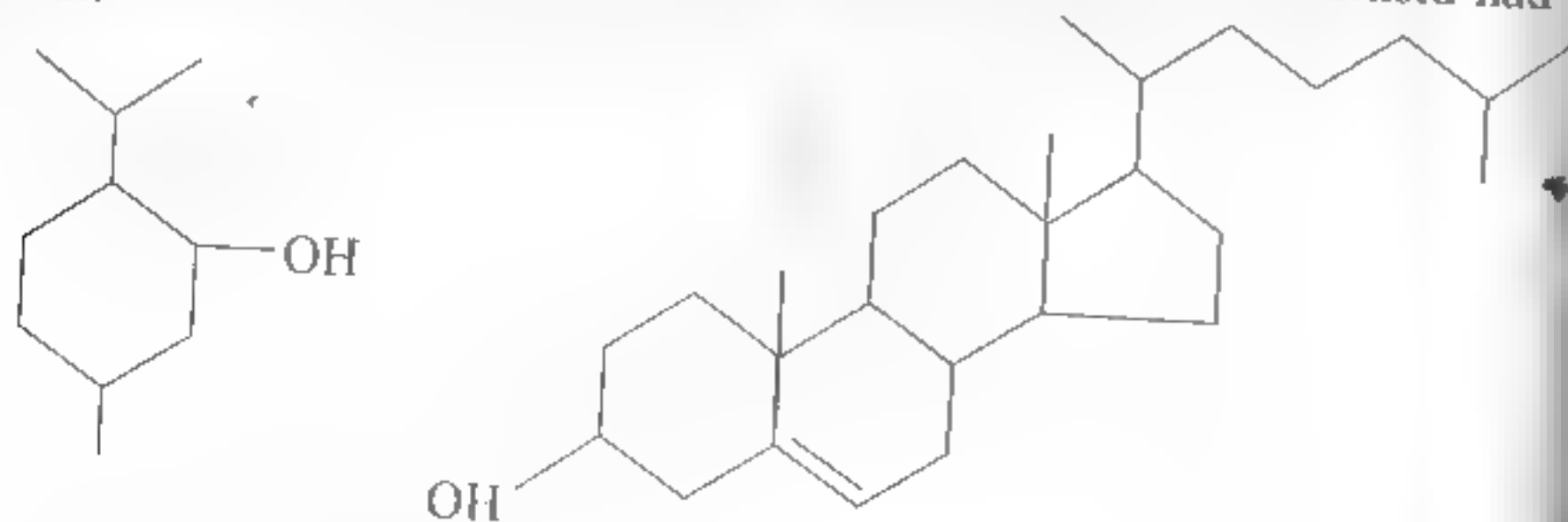


1,2-epoksiübutaan

ÜLESANDED

ÜLESANDED

1. Võrdle alkoholide ja eetrite keemilisi omadusi. Nimeta erinevuste põhjused.
2. Mis juhtub, kui isobutüülmetüüleetri saamiseks kasutada metüülalkoholi isobutüülalkoholi seguga? Millised eetrid tekivad? Kuidas valmistada soovitud eetrit parima saagisega? Arvesta, et reaktsioon tuleb läbi viia soojendamise seepärast ei tohi halogeenühend olla liiga kergesti lenduv.
3. Kui halogenoalkohol muuta alkoholaadiks, toimub sismomolekulaarne nukleofiilne asendus ja moodustub tsükhliline eeter. Niiviisi saadakse 2-kloroetanoolist epoksiid ja 4-kloro-1-butanoolist tetrahüdrofuraan. Kirjuta need reaktsioonid!
4. Võrdle C_1 - C_4 alkoholide ja vastavate alküülhalogeniidide keemistemperatuuri ning lahustuvust vees. Millest on erinevused tingitud?
5. Võrdle isomeersete ühendite keemistemperatuure omavahel: CH_3CH_2OH ja CH_3OCH_3 ; $(CH_3)_2CHCH_2OH$ ja $(CH_3)_2CHOCH_3$. Millest on erinevused tingitud?
6. Puhtas alkoholis molekulid assotsieeruvad omavahel vesiniksidemete kaudu, et moodustuvad pikad molekulide ahelad. Kujuta seda paberil 1-propanooli puhul.
7. Kujuta metanooli molekul, mis on assotsieerunud kolme vee molekuliga.
8. Võrdle mõnede lihtsamate alkoholide ja nende vastavate süsivesinike kültevaadusi. (Juhis: kasuta oksüdatsiooniastmeid.)
9. Arvuta, mitu grammi glükoosi „peitub“ 0,5-liitriselises 40 % kangusega alkoholise joogi pudelis, lähtudes käärimise võrrandist (p.4.5.) tootmiskadusi arvestamata. Ära unusta alkoholi tihedust arvesse võtta.
10. Uuri tähtsate looduslike ühendite mentooli ja kolesterooli struktuuri. Millises aineklassi nad kuuluvad? On nad toatemperatuuril tahked või vedelad ained? Milline peaks olema nende lahustuvus vees? Millistes ainetes võiksid nad lahustuda?



AMINIID

MENKLATUUR

Alkohole ja eetreid on formaalselt võimalik vaadelda kui anorgaanilise aine, vee, asendusi asendusderivaate:



Kui asendame samal formaalsel viisil ammoniaagiga, saame uue aineklassi, amiini. Vaatleme esialgu selliseid amiine, mille orgaanilised rühmad pärinevad alkohoolidest. Siis on meil koos ammoniaagiga järgmine rida ühendeid:

$H-N-H$	ammoniaak	NH_3
H		
$R-N-H$	alküülamiin	RNH_2
H		
$R-N-H$	dialküülamiin	R_2NH
R		
$R-N-R$	trialküülamiin	R_3N
R		

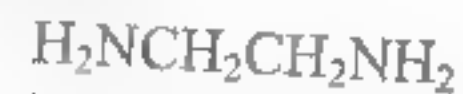
Nii viisi amiine nimetataksegi. Rühma või rühmade nimetusele lisatakse liide



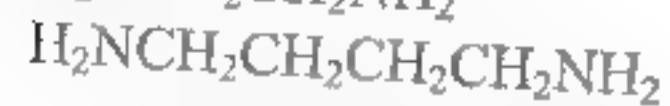
Amiinis on funktsionaalseks rühmaks **aminorühm** $-NH_2$. Aminorühmas võivad vesinikud olla asendatud alküülrühmadega. On olemas ka mitme funktsioonilisi aminorühma sisaldavaid ühendeid. Sel juhul tähistatakse aminorühma eesliitega

)) *amino* - $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$ 2-*amino* etanool. Aminoetanool on aminoalkohol. Aminoalkoholid käituvad nii alkoholidena kui ka aminidena.

Kui molekulis on mitu aminorühma, on tegemist diamini, triamiini või poliamiiniga.

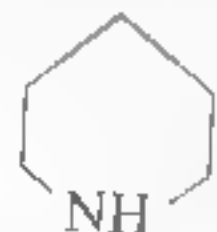


1,2-etaandiamiin (etüleendiamiin)



1,4-butaandiamiin.

Aminid võivad olla ka tsüklilised; siis kasutatakse harilikult triviaalnimesid.



piperidiin

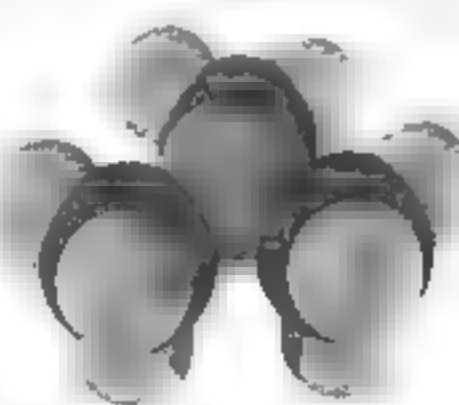


pürrolidiin

Lämmastik on teise perioodi element ja seepärast on talle omased samad gused valentsolekud nagu süsinikul ja hapnikul. Nüüsiis on sp^3 -lämmastik tetraediline. Kuna ammoniaagi või amiini molekulis on kolm lämmastiku aatomit orbitaali kasutatud sidemete loomiseks, siis need molekulid näivad püramiiditaolena.

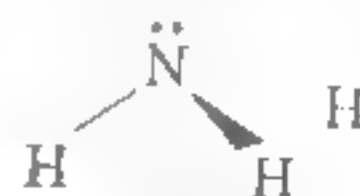


ammoniaak

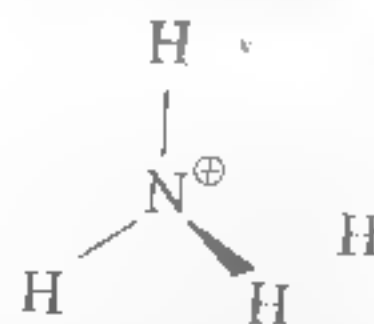


trimetüülam

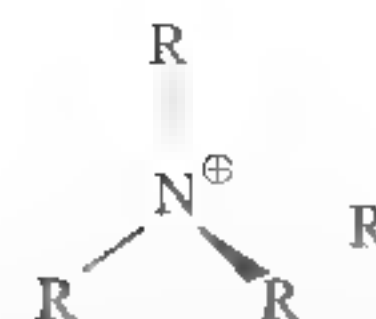
Ei tohi aga unustada, et lämmastiku aatomil on vaba elektronipaari orbitaal, mis on suunatud tetraeedri tippu.



Kui seda elektronipaari on kasutatud sideme moodustamiseks, siis on ammoniumkatioon NH_4^+ tetraediline, nagu näiteks metaanimolekul, kuid erineb selle laengu poolest.



Amini korral võib vaba elektronipaari arvel lämmastiku aatomiga siduda veel ühe alküülrühma. Siis on meil näiteks tetraalküülammoniumkatioon

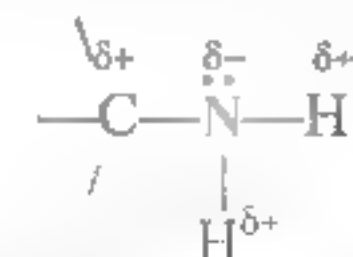


Amine leidub looduses. Nad tekivad nii loom- kui ka taimorganismide ainevahetuses, eriti aga orgaaniliste ainete mikrobioloogilisel lagunemisel. Enamasti lõhnab ebameeldivalt. Dimetüül- ja trimetüülaminiin on iseloomuliku lõhnaga. Putrestsiin $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$ ja kadaveriin $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_5\text{NH}_2$ on loomade materjalide lagunemissaadused ning kujundavad olulisel määral lõhna, aga sisalduvad ka fekaalides. Nähtavasti on vastumeelsus sellistele lõhnadele tekkinud evolutsiooni käigus kui kaitse mürgise toidu eest. Siiski ei põhjusta need toidu mürgisust mitte niivõrd need amiinid, mis on küll üsna mürgised, nagu toidumürgiste eritatud toksiidid. Mõningatele organismidele on roiskumiseks toidusignaali, seega võime ehk oletada, et see on nende jaoks üpris oluline lõhn.

AMIINIDE OMADUSED

Amiinide omadused võime järeldada aminorühma elektronstruktuuri vaatlusest, nii nagu me juba kord tegime alkoholide juures.

Lämmastik on elektronegatiivsem kui süsinik või vesinik. Seepärast on sidemed süsinik-lämmastik ning vesinik-lämmastik polariseeritud nii, et elektronid on nihutatud lämmastiku aatomi poole.



Seetõttu amiini molekulis asub lämmastiku aatomil nukleofiilsustsenter, mis on seotud süsiniku ja vesiniku aatomitel aga elektrofiilsustsentriga.

Samaselt süsinik-hapnik sidemele, on ka süsinik-lämmastik side väga püsiv, mistõttu alkoholidest on amiinides side lämmastiku ja vesiniku vahel samuti

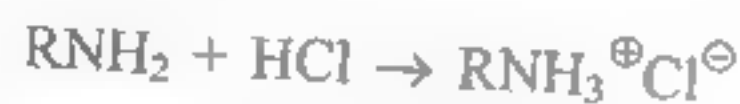
upris püsiv. Põhjuseks on lämmastiku väiksem elektronegatiivsus hapnikuga reldes. Lämmastik ei tõmba sidet moodustavat elektronipaari sel määral poole, kui seda teeb hapnik. Nõnda on amiinid veelgi nõrgemad happed kui alkoholid. Nad on nii nõrgad, et vaid väga vähesed alused on suutelised neilt prootoni võtma. Selliste aluste vaatlemine ei mahu meie kursusesse.

Kõige olulisemad amiini omadused on seotud nukleofiilsustsentriga lämmastiku aatomil. Märksime eespool, et alkohol on nukleofiil, kuna tema hapniku aatomil on vaba elektronipaar. Hapnik on tugevalt elektronegatiivne element, mis seetõttu hoiab elektrone väga tugevasti kinni. Nukleofiilsus kui omadus on seotud võimega loovutada elektronipaari sideme moodustamiseks. Selles mõttes on alkohol (neutraalne alkoholi molekul, mitte aga alkoholaatioon!) väga nõrk nukleofiil. Lämmastik on vähem elektronegatiivne ega hoiata seepärast oma elektronipaari tugevasti kinni. Amiini lämmastikutsenter on varmselt valmis kühmitama elektroonilise paari elektrofiili täitmata orbitaali poole. Nii ongi amiinid tugevad nukleofiilid ja ammoniaak on nukleofiil.

Vaatleme nüüd amiinide kui nukleofiilide reaktsioone elektrofiilidega. Alustame kõige lihtsamast elektrofiilist – prootonist. Amiini anorgaanilise analoogi ammoniaagi puhul on see reaktsioon meile ammu tuntud, näiteks:



Amiini korral toimub see samaviisi.



Prootonit loovutav hape võib olla suvaline.



Nüüd võiks meile ette heita, et oleme teise valdkonda, hapete ja aluste juurde kaldunud. Tegelikult on kõik korras. Nukleofiilid on ka alused, kuna nad võivad siduda prootonit. Kõik elektrofiilid ei ole aga tingimata happed.

Tänapäevase käsitluse järgi **happed on ained, mis võivad loovutada prootoni, ja alused on ained, mis võivad siduda prootoni**. Seepärast on nukleofiilid alused, kui nad suhtlevad prootoniga, kuid nukleofiilsus on laiem tähenduseline omadus.

Seega, amiinide oluline omadus on aluselisus. **Amiinid on alused**. Amiinid suudavad siduda prootoni tugevalt, tugevuselt võrreldavad ammoniaagiga. Isegi vesi võib prootoni üle anda, kuid see tasakaal on siiski vasakule nihutatud.



Analoogiliselt ammoniaagiga moodustavad ka amiinid happelahustes soolasid.



Prootoni liitmise tulemusena tekib ammooniumkatioon (alküülammoonium-, alküülammoonium- või trialküülammooniumkatioon) ning lahuse kokkuaurutamisel saame kristalse ammooniumsoola, näiteks $(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+ \text{Cl}^-$, trimetüülammooniumkloridi või $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2^+ \text{HSO}_4^-$, etüülammooniumsulfaadi jne.

Alkoholid ega eetrid selliseid soolasid ei moodusta.

Amiinid, mida me juba oleme näinud, on nukleofiilsus ulatuslikum omadus. **Amiin kui nukleofiil** võib siduda lisaks prootonile ka igasuguseid teisi elektrofiilsustsentreid. Selline on näiteks üks amiinide valmistamise moodustest.



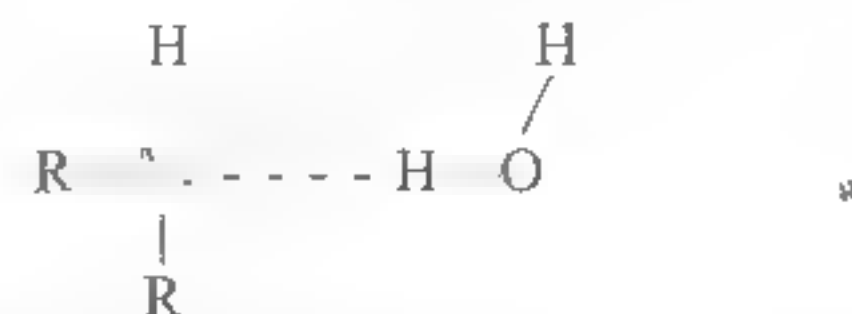
Amiin tekkinud happe neutraliseerime, saame vaba amiini.



Protsessi võime jätkata.



Lämmastikul asuv nukleofiilsustsenter võtab osa vesiniksideme moodustamisest.



Alkoholid lahustuvad lühikese süsinikahelaga amiinid, nagu metüül-, etüül-, propüül-, isopropüül-, dimetüül- ja dietüülamiin jt. vees väga hästi. Trietüülamiin lahustub vees halvasti ja suurema molekuliga amiinid üpris halvasti (meenuta alkoholid lahustuvad vees!).

ÜLESANDED

1. Kirjuta soola tekke reaktsioon: a) dimetüülamiini ja soolhappega, b) etüülamiini ja äädikhappega (CH_3COOH), c) piperidiini ja väävelhappega.
2. Joonista dimetüülammooniumkatioon ruumiliselt.
3. Mõtesta lahti nukleofiilse asenduse reaktsioon etüüljodidi ning ammoniaagi vahel nii, nagu analüüsisime reaktsiooni p.3.3
4. Valmista butüülamiin sel teel, nagu käesolevas õppetükis näidatud.
5. Nimeta putrestsiin ja kadaveriin süstemaatiliste nimedega.
6. Millised järgmistest osakestest võivad käituda kui nukleofiilid.
 $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$, $(\text{CH}_3)_3\text{N}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$, $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_2^+$?
7. Joonista vesiniksidemed dietüülamiini molekulide vahel.
8. Võrdle ainete keemistemperatuure ja selgita erinevuste põhjused: dietüüleeter, dietüülamiin, butanool.

ÜLLASTUMATA ÜHENDID

ALKEENID JA ALKÜÜNID

Esmapool märkisime, et ühendites võib süsiniku aatom esineda kolmes erinevas vordse valentsolekus. Need erinevad üksteisest nii geometria kui ka elektronstruktuuri poolest. Seni käsitlesime ainult selliseid ühendeid, kus süsinik on tetraediline ehk sp^3 -valentsolekus. Nüüd asume vaatlema ühendeid, kus vähemalt üks süsiniku aatomit on tüübist „kaks üksiksidet, üks kaksikside”. Arusaadav, et need on omavahel seotud ning selline molekul sisaldab vähemalt ühte kaksiksidet

...leid, mis sisaldavad süsinikevahelist kaksiksidet, nimetatakse alkeenideks.

Peale kaksiksideme tuntakse sellega mõneti sarnast kolmiksidet $\text{C}\equiv\text{C}$. Niisuguse sidemega on omavahel seotud süsiniku aatomid tüübist „üks üksikside, üks kolmikside”.

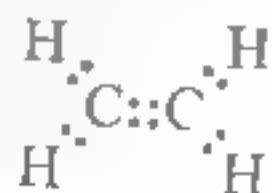
Nüüd oleme saanud kolm süsivesinike liiki: alkaanid, alkeenid ja alküünid. Kõigis neis ühendites on süsiniku valents ikka neli, s.t. süsiniku aatom moodustab alati neli sidet. Mõnel juhul on osa sidemetest kombineerunud kordsete sidemeteks.

Et me kui mõisteti kordsete sidemetega ühendite struktuuri, teadsid keemikud, et need ained võivad liita vesiniku molekule, moodustades alkaane, või liita ka mõne muu aine molekule. Viimasel juhul tekib asendatud alkaan. Alkaani molekulid püüavad vabad valentsid ja ta ei saa liita vesinikku või teisi aineid. Seepärast nimetatakse alkaane küllastunud ühenditeks ning alkeene ja alküüne küllastumata ühenditeks, kuna need võivad endaga liita teatud aineid ning sel viisil just nagu

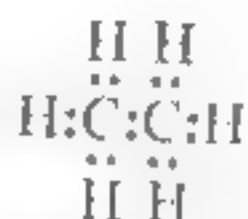
6

Kaksiksideme kujutis $C=C$ meie struktuurivalemis on küll lihtsustatud elektronstruktuuri mõttes, kuid ometi väljendab ta nii mõndagi omadust. Näiteks seda et pöörlemine ümber kaksiksideme pole võimalik. Pöörlemine saab toimuda vaid siis, kui üks sidemetest lõhutakse. Selleks kulub aga palju energiat ja niisugused protsessid toimuvad vaid erilistes tingimustes.

Tänapäeval teame, et kaksiksideme moodustab kaks paari elektrone. Kõig lihtsamas alkeenis, eteenis, on valentselektronid jaotatud selliselt:



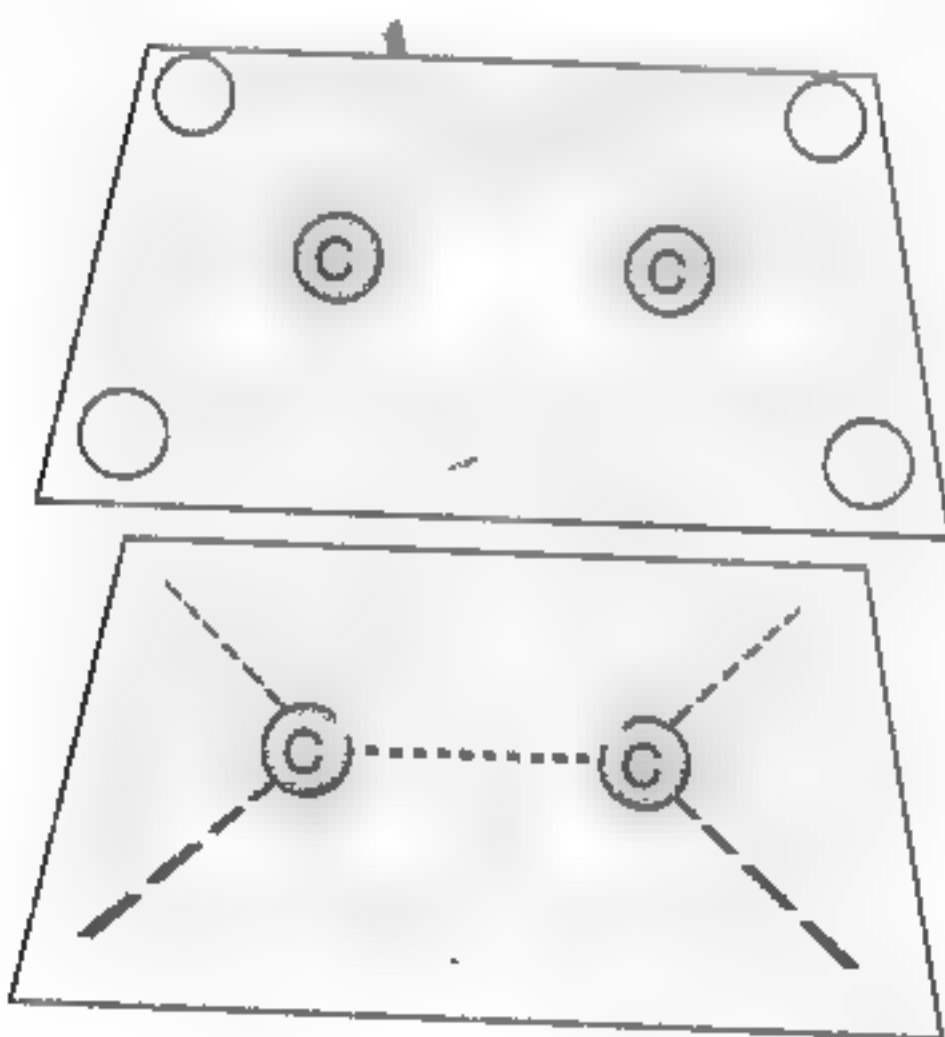
Võrdle seda etaaniga:



Siin toodud eteeni elektronvalem ei kajasta üht väga olulist asjaolu. Nimelt ole süsinikevahelised sidemed kaksiksidemes ühesugused, sest niisuguses moodustises ei saa elektronide energiad olla ühesugused.

Üks sidemetest on tavaline σ -side, mis esineb ka alkaanides süsinike vahel ning kõigis süsivesinikes süsiniku ja vesiniku vahel. Seda sidet moodustavad s-elektronid või energia poolest neile lähedased elektronid. Teise sideme moodustavad kõrgema energiaga π -elektronid ja seda sidet nimetatakse π -sidemeks.

Kaksikside on σ -side + π -side.



Alkeeni molekulis paiknevad σ -sidemete orbitaalid niimoodi (π -side on siin kujutamata):

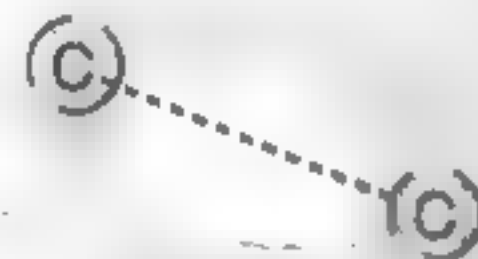
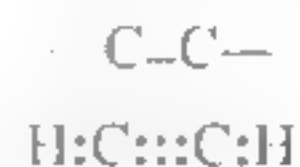
Süsinikevaheline π -side näeb välja umbes sellisena (punktirjooned vastavad σ -sidemetele):

! Ei tohi unustada, et kaks elektronpilve, teine teiselpool mõttelist tasandit, on tekkinud üksteisele vastas. π -sidet moodustavad kaks π -elektroni tekitavad koos ja teineteisele vastas mõlemad pildil kujutatud elektronpilved. Teisiti öeldes, elektronid asuvad ühes tasandil π -orbitaalil, mille kuju on umbes selline nagu joonisel.

Paneme tähele olulist asjaolu, et kaksiksidemel olevad süsinikud ja nendega seotud muud aatomid asuvad kõik ühes tasapinnas. Ainult π -orbitaali elektronpilved ulatuvad sellest tasandist veidi väljapoole. Sel põhjusel nimetatakse sellist süsinikku ka tasandiliseks e. planaarseks (võrdle tetraeedrilise süsinikuga). Nagu tetraeedrilise süsiniku puhul, on ka siin kõik sidemed (elektronpilved) üksteisest matemaatiliselt võimalikul kaugusel, nimelt on sidemetevahelised nurgad tasapinnas kõik 120° suurused.

Teaduslikus keeles kasutatakse sagedamini nimetust sp^2 -süsinik (loe: es-pee-2-ks), mis tuleneb sellise süsiniku elektronstruktuuri matemaatilise käsitlusest*.

Alkaänid erinevad alkeenidest selle poolest, et kordses sidemes on neil peale σ -sideme veel kaks π -sidet, mille vastavad orbitaalid (elektronpilved) on teineteisele vastas. Kummalgi süsiniku aatomil on veel üks orbitaal σ -sidemeks kas vesiniku või muu elemendi aatomiga. Vaatle ja võrdle eelnevaga järgmisi kujundeid.



Kordside on σ -side + kaks π -sidet.

* Muult on süsinikku sisaldavate molekulide omaduste arvutamisel mugav lähtuda andmetest vaha süsiniku aatomi s- ja p-orbitaalide jaoks. Seotud, s.t. molekulis paikneva aatomi orbitaale käsitletakse siis justkui moodustatuna neist orbitaalidest. Nii saab vandelda tetraeedrilise süsiniku orbitaale tekkinuna ühest s-orbitaalist ja kolmest p-orbitaalist. Niiviisi saadakse arvutustes neli ühesugust, nn. hübriidset sp^3 -orbitaali, mis hästi vastab tegelikkusele. Siit siis ka tetraeedrilise süsiniku tähis sp^3 -süsinik. Planaarse süsiniku jaoks eeldatakse ühe s-orbitaali ja kahe p-orbitaali hübriidiseerumist. Nii saadakse kolm ühesugust sp^2 -orbitaali ja üle jääb üks p-orbitaal, mis osaleb π -sidemes.

Kordses süsiniku korral on kaks p-orbitaali π -sidemetes. Ulejäanud kaks orbitaali jääb hübriidset orbitaalid, loetakse tekkinuks ühest s- ja ühest p-orbitaalist, seega on tegemist sp -hübriidisatsiooniga ja vastavat tüüpi süsinikuga. Selline matemaatiline mudel pole just ainuvõimalik, kuid seni on ta andnud häid tulemusi.

Pane tähele, et kolmiksidemega seotud süsinikuaatomid ja nendega seotud aatomid asuvad ühel sirgel. Sellist süsinikku nimetatakse ka lineaarseks, teaduslikus keeles aga sp-süsinikuks.

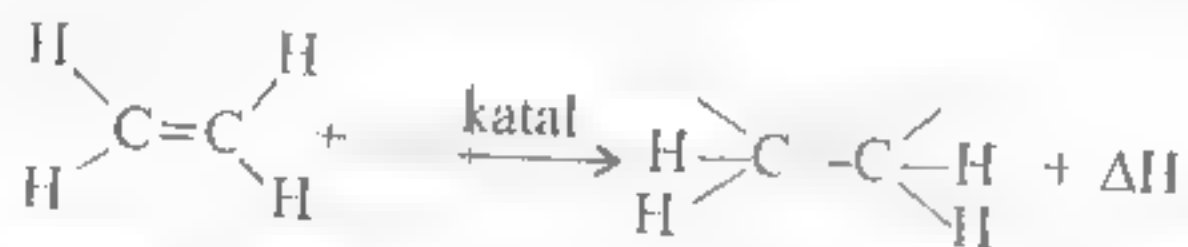


eteen

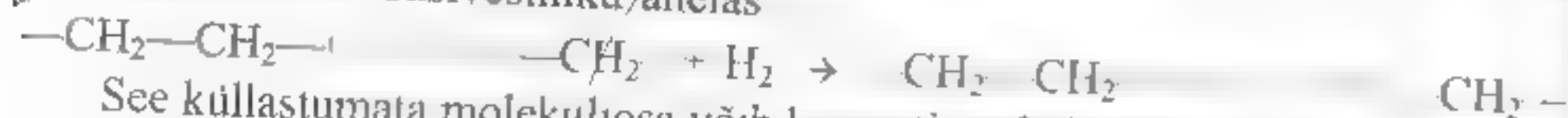


etüün

Eespool märkisime, et π -sidet moodustavatel elektronidel on energia kõrgem kui σ -sideme elektronidel, mille tõttu π -side on nõrgem kui σ -side. Selle tõestamiseks on küllastumata ühendite osalemine paljudes π -sidet puudutavates reaktsioonides, kusjuures σ -sidemed, kui tugevamad, enamasti ei muutu. Keemilistes muundumistes π -side asendub uute, püsivamate σ -sidemetega. Näitena vaatleme eteeni **hüdrogeenimise** (vesiniku liitmise) reaktsiooni, mis kulgeb soojuse eraldumisega.



Loomulikult püüab iga süsteem saavutada stabiilsemat olekut ja see füüsika põhitõde kajastub hästi ka keemiliste protsesside kulgemises. Teiselt poolt näeme, et kaksik- või kolmikside, mida nimetatakse ka küllastumatuseks, kujutab endast reaktsioonitsentrit süsivesiniku ahelas



See küllastumata molekuliosa võib kergesti osaleda märksa arvukamates reaktsioonides, kui ülejäänud küllastunud süsivesinikahel (meenuta alkaanide reaktsioonid!) Mõningaid neist reaktsioonidest vaatleme veidi hiljem.

Pöördume korra tagasi alkeeni hüdrogeenimise reaktsiooni juurde. Ilmneb, et see on alkeeni redutseerimisprotsess. Selles pole midagi iseäralikku, kuna vesinik on tuntud redutseerija. Mõnevõrra üllatavam võib ehk näida, et vastav pöördprotsess, alkaani dehüdrogeenimine, mida on samuti võimalik teha sobiva katalüsaatori abil, on oksüdeerimisreaktsioon alkaani suhtes. Kontrolli neid väiteid oksüdatsiooniastmete arvutamise abil!

NOMENKLATUUR

Alkeenitähistab sõnalõpp **-een**. Alkeeni nimetuse moodustamiseks leiame vastava alkaani nimetusest süsiniku aatomite arvu tähistava sõnatüve ja liidame sellele lõpu

VIIEKS: etaan – eteen, butaan – buteen.

Alkaanide jaoks on lõppliide **-üün**, millega toimime samaviisi:

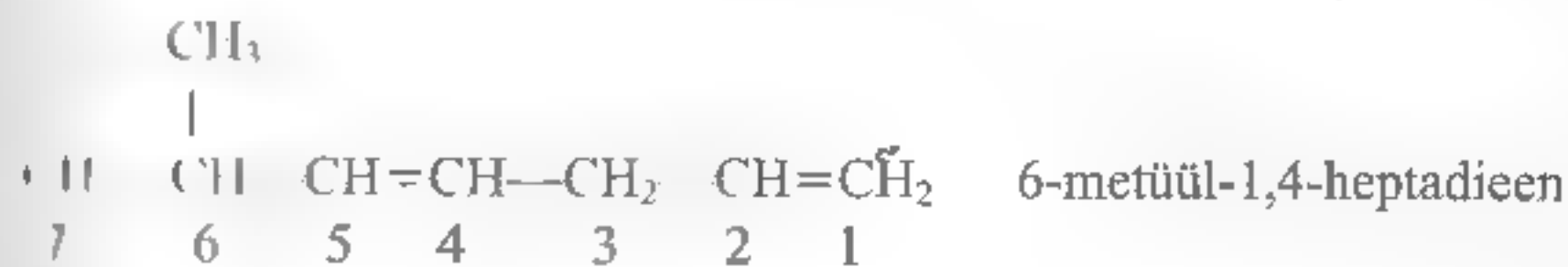
etaan – etüün.

Kui molekulis on rohkem kui üks kordne side, kasutatakse sõnalõpu ees liidet di-, tri-, tetra- jne. Üldistatult kasutatakse mitut kaksiksidet sisaldavate ühendite puhul ka nimetusi dieenid, trieenid jne. Kõneldakse ka polüteenidest.

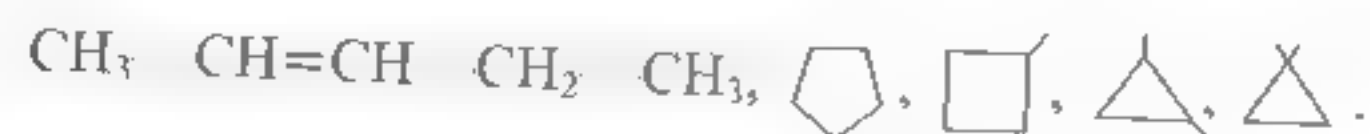
Küllastumatuse olemasolu süsivesinikahelas tekitab asendiisomeeria, mis on kaksik- või kolmiksideme erineva paigutusega ahelas.

Kordse sideme asukohta ahelas tähistavad numbrid aine nimetuse ees. Nagu alati, nummerdatakse aatomid selliselt, et arvud tuleksid väiksemad.

VIIEKS:



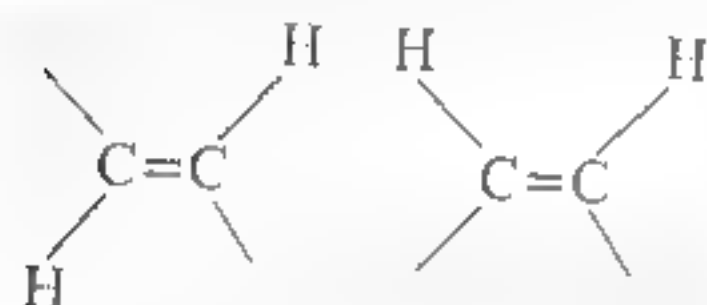
Pane tähele, et alkeenide isomeeride hulgas on ka sama süsiniku aatomite arvu tsükloalkaanid. Meenuta isomeeria definitsiooni ning võrdle järgnevate ühendite summaarseid valemeid (koosta need!):



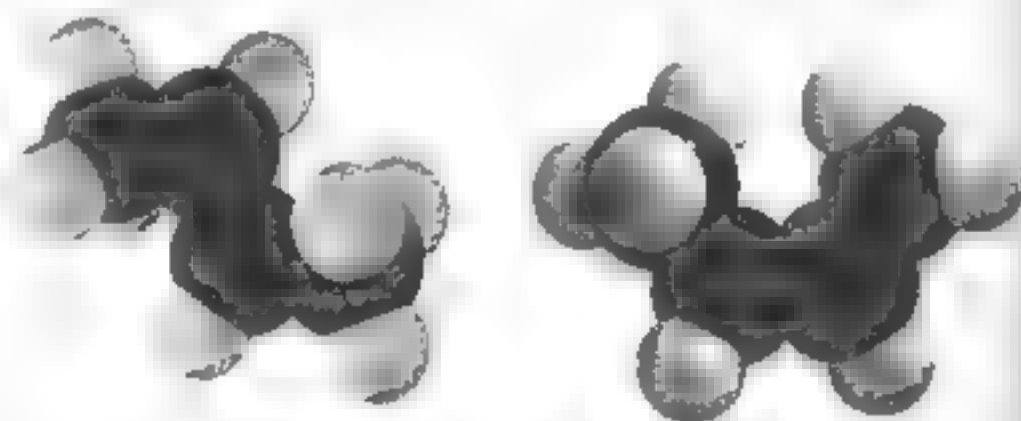
Järelikult võib alkaani dehüdrogeenimise reaktsioon kulgeda ka tsükloalkaanide tekke suunas. Seda on tõepoolest võimalik saavutada sobivate katalüsaatorite vahendamisega ning tööstuses on selline protsess kasutusel.

Eespool nägime, et kaksikside koos temaga seotud aatomitega on tasapinnaline. Samuti tõdesime, et pöörimine ümber kaksiksideme sel viisil, nagu ümber tavalise σ -sideme, pole võimalik. Nendest asjaoludest tuleneb uus isomeeria liik *cis-, trans-isomeeria*.

Võrdleme 2-buteeni isomeere:

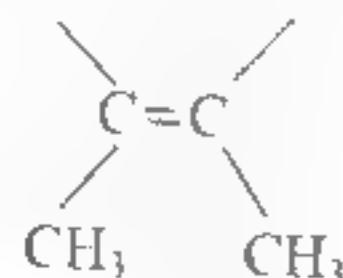
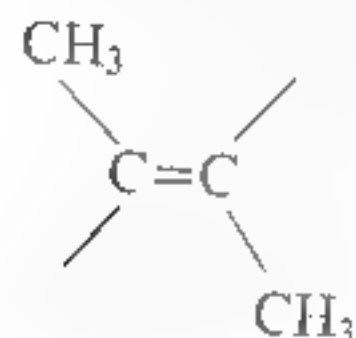


trans-2-buteen *cis*-2-buteen

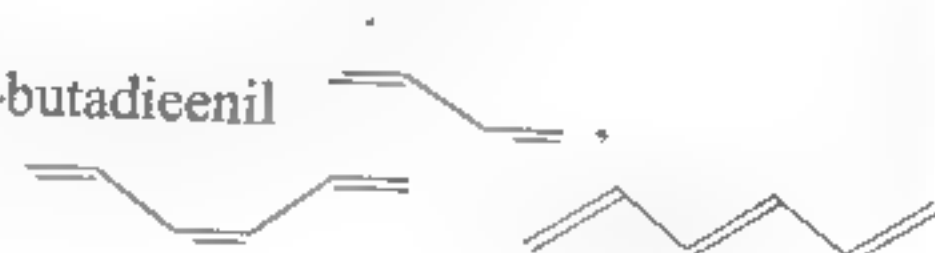


Esimeses molekulis on kaksiksideme juures asuvad asendajad (metüülrühmad) teineteisele teisel pool kaksiksidet. Sellist isomeeri nimetatakse *trans*-isomeeriks (lad. *trans* – üle, teisel pool). Teises isomeeris paiknevad metüülrühmad ühel pool kaksiksidet ja seda vormi nimetatakse *cis*-isomeeriks (lad. *cis* – siinpool).

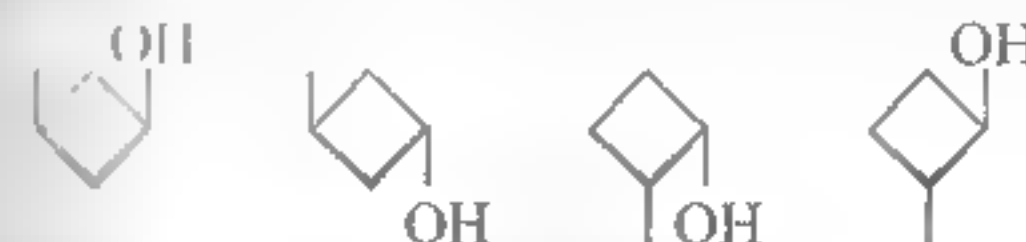
Võrdle veel 2,3-dikloro-2-buteeni *cis*- ja *trans*-isomeere.



Selliseid isomeere ei ole 1,3-butadienil küll aga on 1,3,5-heksatrieenil:



... *trans* isomeeriat kohtame mitte üksnes alkeenide juures. Ka tsükloalkaanide pöörimine ümber süsinikevaheliste σ -sidemete võimatu ning nende asendajate vahel on samuti olemas *cis*- ja *trans*-isomeerid. Võrdle metüültsüklobutanooli isomeere ja anna neile nimed:



cis-3-metüültsüklobutanool.

ÜLESANDED

1. Mis on σ -side ja mis on π -side? Millised erinevused on neil sidemetel?
2. Mida tähendab küllastumatus?
3. Milline on sideme tüüp küllastumata süsivesinikes (mittepolaarne kovalentne, polaarne kovalentne, iooniline vm.)?
4. Loe see tabel vihikusse. Täida lüngad ning säilita see kordamiseks.

Side tüüp	Ühendi tüüp	Süsiniku aatomi tüüp	Sidet moodustavate elektronide arv	Sidemed süsinike vahel
C-C	üksikside	tetraeedriline sp^3		
C=C	küllastumata		2 paari	δ -side ja π -side
C \equiv C				

5. Kujuta graafiliselt (või tasapinnalise struktuurivalemiga) 4-hekseen-1-üün. Kui palju võivad olla *cis*- ja *trans*-isomeerid, kujuta need!
6. Miks 1,3-butadienil ei ole *cis*-, *trans*-isomeere?
7. Alkeeni hüdrogeenimine on üksiti ka tema redutseerimine. Mis toimub alkeeni halogeeni liitumisel? Analüüsi, milline muutus kaasneb protsessiga eteen \rightarrow 1,2-dikloroetaan!
8. Kuidas tööstuses tuntud alkaani tsükliseerimise menetlus on isomerisatsiooni reaktsioon või redoksprotsess? Selgita seda, kasutades konkreetset näidet!

Küllastumata ühendite, eriti alkeenide füüsilised omadused erinevad vastavalt alkaanide omadustest sedavõrd vähe, et meil pole põhjust neil pikemalt peatuda. Keskendume küllastumata ühendite keemilistele omadustele.

Eespool on vihjatud, et kaksiksidemel olevad süsinikud ja nendega seotud aatomid asuvad kõik ühes tasapinnas ja **vaid π -orbitaali elektronpilved ulatuvad sellest tasandist väljapoole**. Viimane näiliselt vähetähtis asjaolu määrab küllastumata ühendite kõige olulisemad keemilised omadused.

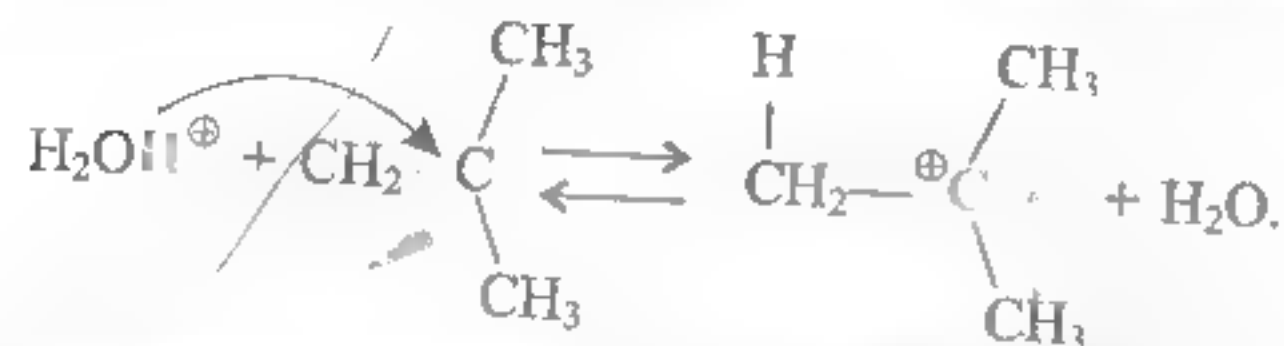
Teatavasti moodustab π -orbitaali elektronpilve elektronipaar. See elektronipaar ei ole seotud elektronegatiivse tsentriga, järelikult on ta üsna vaba ja peale ruumilises mõttes hästi ligipääsetav. Lausa endastmõistetav, et sellist tsentrit moodavad elektrofiilid. Sel põhjusel võime küllastumatust, s.o. kaksik- või kolmiksidet käsitleda kui nukleofiilsustsentrit, millel puudub vaid negatiivne osalaeng.

Kaksik- või kolmikside on nukleofiilsustsentri

Kõik järgnev tuleneb loogiliselt. Alustame järjekordselt lihtsamast elektrofiilist – prootonist.

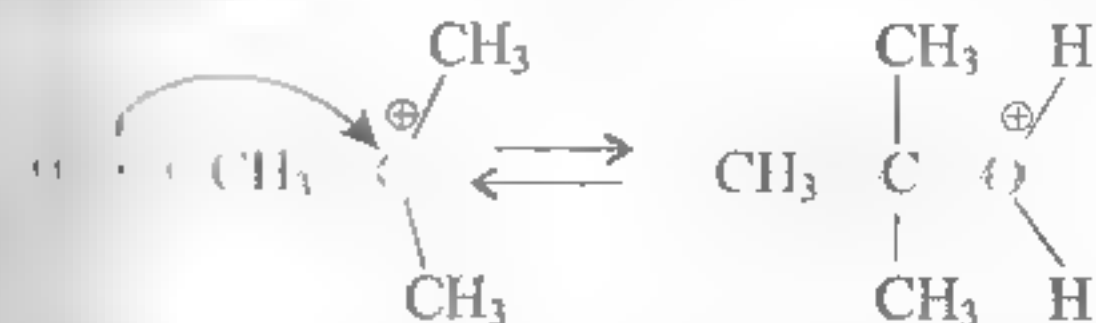
Viime kontakti näiteks 2-metüülpropeen (isobutüleen) ja tugeva happe (H_2SO_4) vesilahuse. Ega nad üksteisega kuigivõrd segune, seepärast tähendab kontakti viimane siinkohal pikaajalist ja tugevat üheskoos loksutamist.

Prooton ründab nukleofiilsustsentrit ning moodustab keemilise sideme, kus see side saab olla püsiv vaid ühe süsinikuga, mitte kahe süsinikuga korraga.

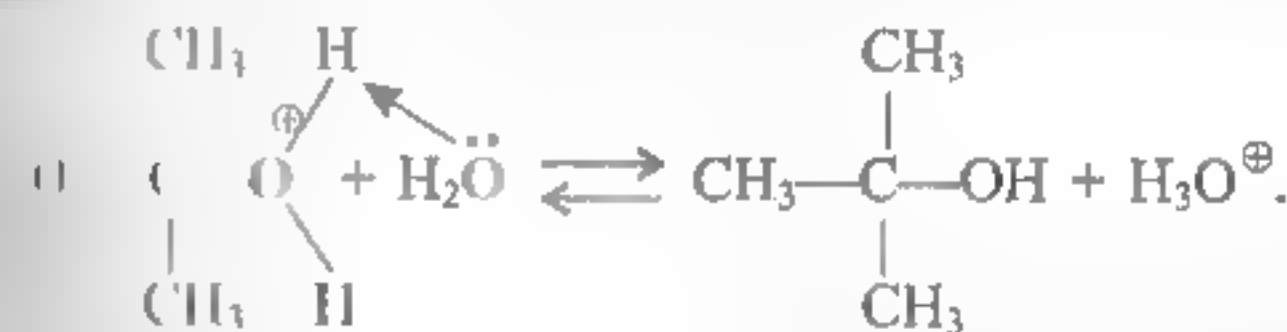


Pane tähele, et π -sideme elektronipaar kasutati ära sideme moodustamiseks süsiniku aatomiga, seetõttu on teisel süsiniku aatomil nüüd üks elektron puudu – see on plusslaeng ja tühi orbitaal – kõik elektrofiili tunnused. See on arusaadav, seega elektrofiili liitumine töö süsivesiniku molekulisse elektrofiilsuse (teisiti vaadeldes võrrand peab olema tasakaalustatud mitte üksnes aatomite arvu, vaid ka laengu summa järgi).

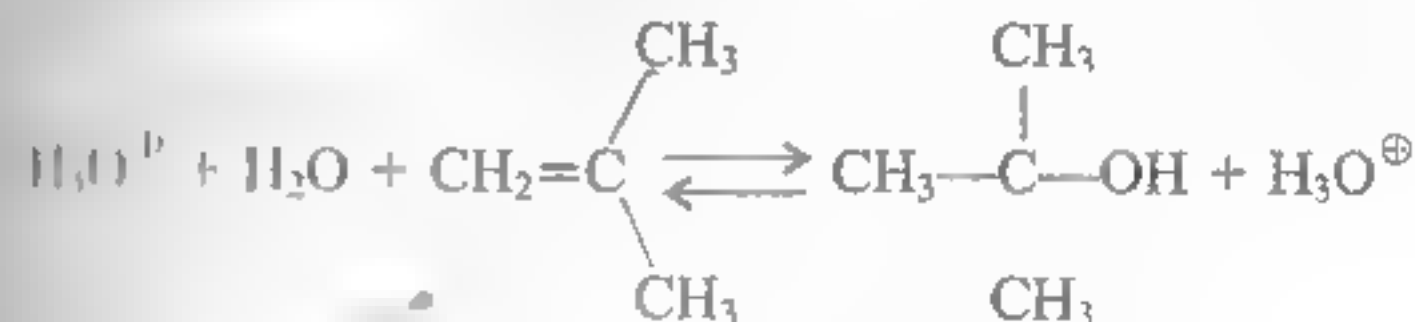
Moodustunud karbokatioon, nagu kõik karbokatioonid, on väga tugev elektrofiil ning valmis ühinema iga ettejuhtuva nukleofiiliga. Meie lahuses on kõige rohkesti vee molekule. Vesi on küll õige nõrk nukleofiil, aga see-eest on siin vee molekule väga palju. Niisiis



Õnupoolast moodustus siin protoneeritud alkohol, s.t. alkoholi molekul, mis on seotud prootoniga nii, nagu näiteks amiini molekul ammoniumkatioonis. Eriti oluline on aga selles, et alkohol on amiinist palju nõrgem alus (ka palju nõrgem elektrofiil, mida oleme juba varem arutlenud). Seepärast annab osake prootoni väga kiiresti ära, näiteks veele kui alusele:



Viime nüüd võrrandid kokku:



me leiame huvitavaid järeldusi.

- Vee molekul liitus alkeeni molekuliga. Seda nimetatakse hüdraatimisreaktsiooniks ja niiviisi on võimalik alkeenidest alkohole valmistada. Tööstuses kasutatakse reaktsiooni laialdaselt.
- Prooton ühines algul alkeeni ja reaktsiooni lõpuks vabanes uuesti. Ühine alkeeni ja prootoni tekitas prooton väga reageerimisvõimelise vahesaaduse – karbokatiooni, mis reageerides veega moodustas alkoholi. Ilma prootoni osaluseta poleks võimalik saada vee ja alkeeni vahel reaktsiooni. Järelikult **prooton on selles reaktsioonis katalüsaator**. Kuna see asub katalüsaator samas lahuses (vedelas faasis), kus reagentid on, nimetatakse sellist katalüüsi homogeenseks katalüüsiks. (Selle vastand, heterogeenseks katalüüsiks, on selline katalüüs, kus katalüsaator on lahuses erinevas faasis, näiteks tahke katalüsaator vedelas lahuses).

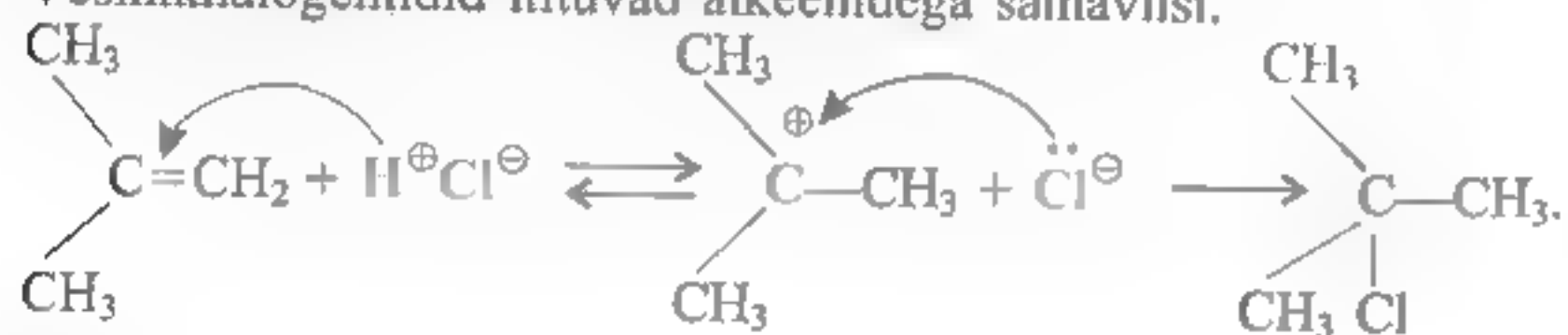
6

heterogeenne katalüüs on enamasti seotud tahke katalüsaatoriga.) Kitsamas tal-
duses oli meil tegemist hapekatalüüsiga (on olemas ka aluskatalüüs).

* See on tasakaalureaktsioon. Vaata tähelepanelikult reaktsiooni vaheastme-
võrrandeid tagantpoolt ettepoole! Jäta meelde, et kui mingi aine katalüüsib põ-
duva reaktsiooni kulgemist ühes suunas, siis katalüüsib sama aine seda rea-
ktsiooni ka vastassuunas. See üldine tõde on väga tähtis ensüümikatalüüsi suhtes
eluprotsessides. Alkoholid korral nimetatakse niisugust paremalt vasakule kul-
vat protsessi dehüdraatimiseks. Sel viisil võib alkoholidest alkeene saada.

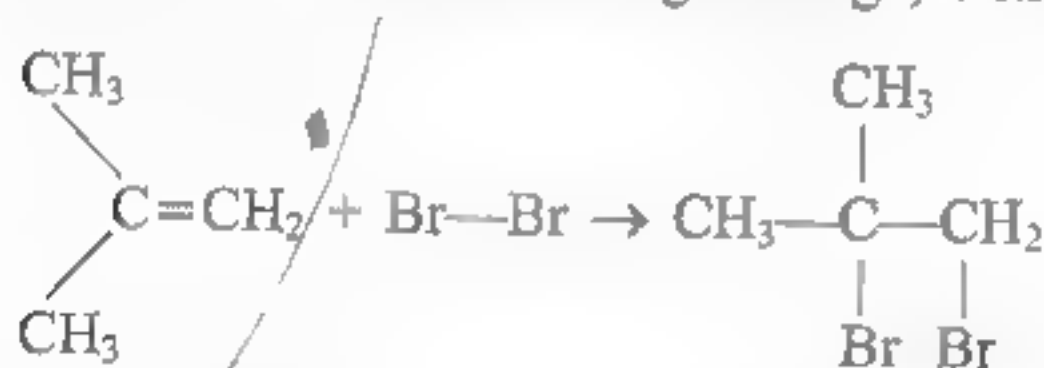
Hüdraatimisega sarnaseid reaktsioone on mitmeid.

Vesinikhalogeniidid liituvad alkeenidega samaviisi.



Erinevus on selles, et prooton ei ole siin katalüsaator, vaid reagenti osa. U-
nenud nukleofiilsustsentriga, tekitab prooton jällegi elektrofiili, karbokatiooni, mis
lega seejärel ühineb reagenti nukleofiilne osa – kloriidioon, ja moodustab niis-
halogenoalkaani. See reaktsioon ei ole pöörduv (Miks?). Tugevate aluste toimel
küll võimalik halogeeniühenditest alkeene valmistada, kuid see reaktsioon on ve-
erinev.

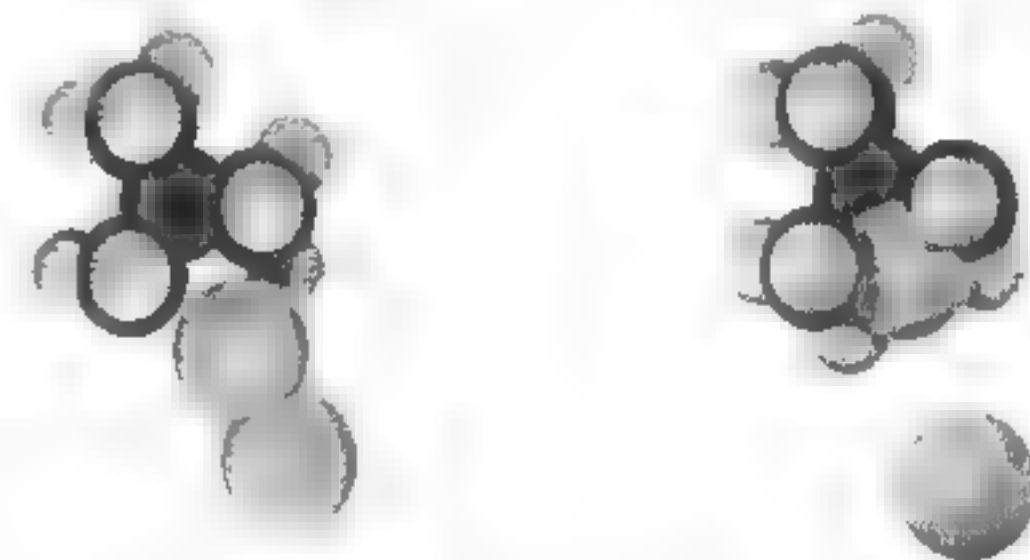
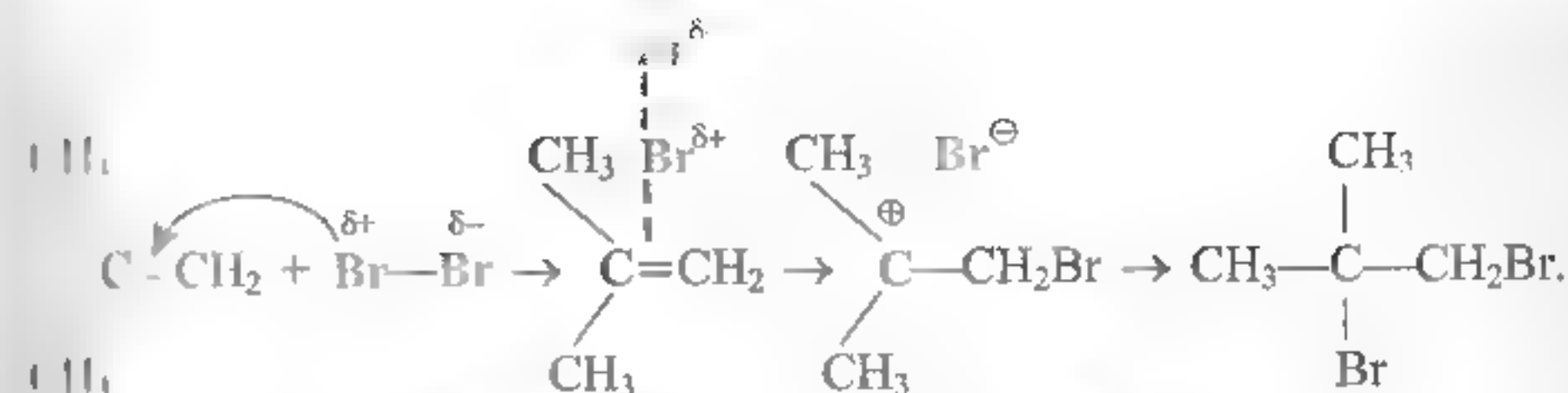
Alkeenid liituvad ka halogeenidega, eriti hästi broomi või joodiga.



Broomi vee valastumist (broom reageerib täielikult ning värvus kaob) peetak-
küllastumatusse tungusreaktsiooniks. Ei tohi siiski unustada, et broomiga reageer-
vad paljud ained, sealhulgas kõik redutseerijad, mida broom võib oksüdeerida.

Viimast reaktsiooni on hoopis raskem mõista kui eelmisi, pole ju halogeeni
molekul iseenesest ei elektrofiil ega nukleofiil. Siiski, vees või mõnes muus polaar-
ses lahustis halogeeni molekulid polariseeruvad (osalaengud eristuvad). Kui molekuli
elektrofiilsem ots läheneb nukleofiilsustsentrile, polariseerub halogeeni
molekul veelgi, kuni lõpuks eraldub nukleofiilne halogeniidioon, mis ühineb elek-
rofiilsustsentriga nii, nagu eespool nägime.

(6)



Viimast protsessi (halogeeni või vesinikhalogeniidi ühinemist) on kerge
teha panna, kuid märksa raskem sünteesiks (ühendite valmistamiseks) kasutada.
See on süntees seda tulusam, mida täielikumalt lähtecaine lõppsaaduseks muu-
tada. Kui lähtecaine kaob mitmesugustes kõrvalreaktsioonides, on sünteesi saagis
mõeldav ja vajalik lõppsaadus võib seetõttu osutuda väga kalliks. Ideaaljuhul lähe-
b saagis 100 %-le, kuid seda õnnestub saavutada väga harva.

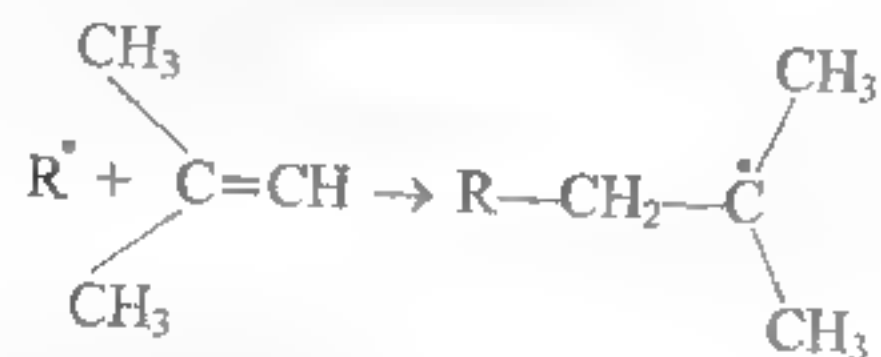
Mõeldud reaktsioonid toimuvad veekeskkonnas, kus vee molekulid konkureerivad
halogeniidioonidega nõnda, et halogenoalkaani kõrval tekib ka alkoholi
või dihalogenoalkaani kõrval halogenoalkoholi (halogeenhüdriini). Sünteesija
peab kasutama teravmeelseid võtteid, et kõrvalreaktsioone maha suruda või valib
mõne teise tee nende ainete saamiseks.

Paljud olid küllalt tähelepanelik, märkasid muu hulgas, et kõigis eespool vaa-
tunud reaktsioonides elektrofiilne osake ühines selle süsiniku aatomiga kaksik-
sideme juures on vähem süsinikrühmi (rohkem vesinikke) ning nukleofiilne
osake aatomiga, mille juures rohkem süsiniku aatomeid. See polnud mitte juhus,
vaid seaduspärasus, mida nimetatakse Markovnikovi reegliks.

Ettevalmistage, et alküülrühmad soodustavad elektrofiilsustsentrile tekkimist.
Kõikide alküülrühmade avaldavad soodustavat mõju ka halogeeniaatomid ja
halogeenirühmad (neid õpime hiljem).

Radikaale ei saa küll samastada elektrofiilidega, kuid teatud sarnasus neil
siiski on, kuna radikaali valentsorbitaalil on üks elektron puudu ja ta puüab seda

(6) puudujääki kuidagiviisi korvata. Nii võibki radikaal rünnata kaksiksideme π -elektronpilve. Tulemus on mõneti sarnane eelnevaga – radikaal seostub ühe süsinikaatomiga ja teisele tekib radikaaltsenter.

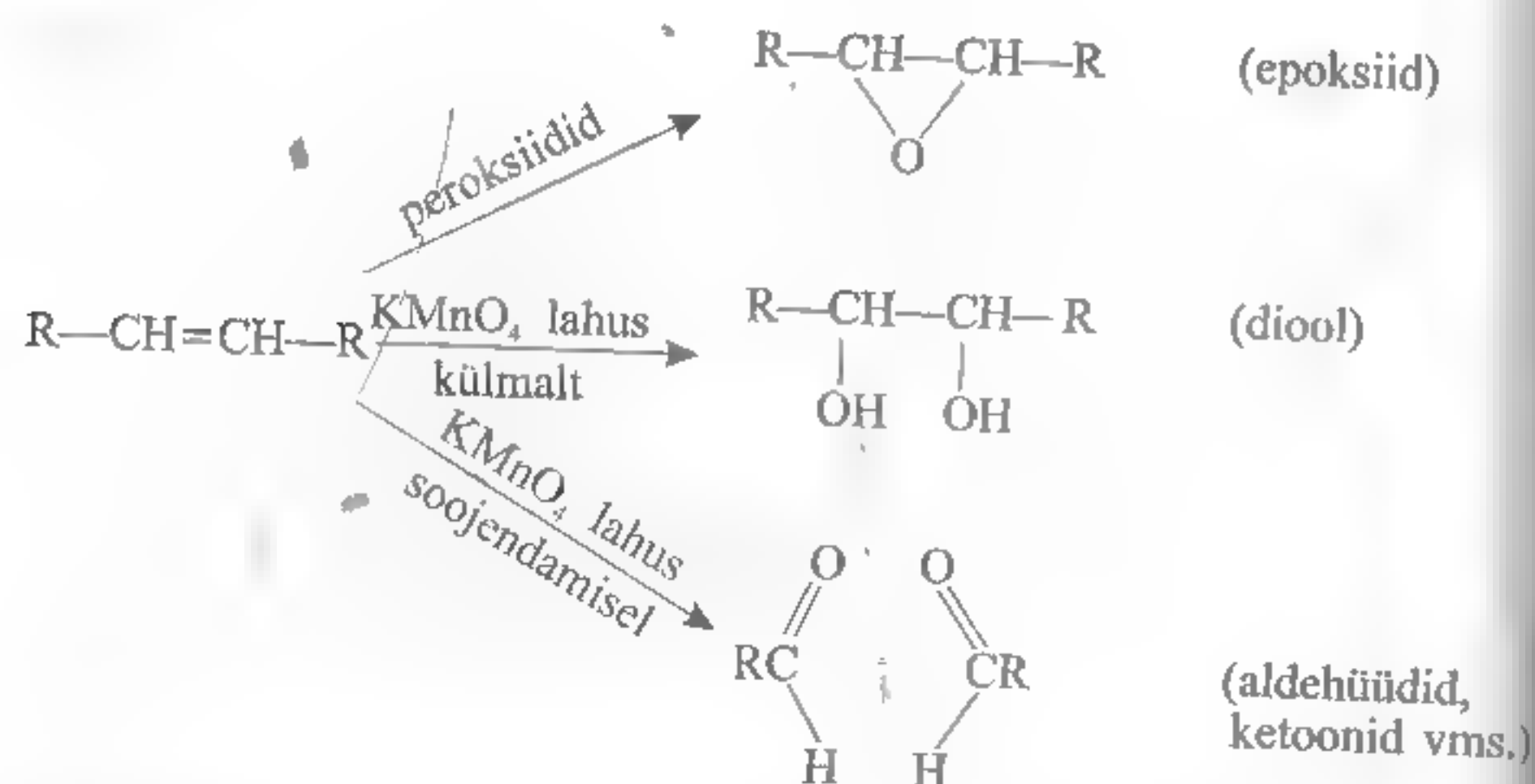


Ka radikaali ühinemise korral on uus radikaaltsenter eelistatum (püsivam) süsiniku juures, mis on seotud suurema arvu süsinikega (vrd. p. 2.7.).

Moodustunud radikaal võib käituda nagu üks radikaal ikka: ühineb teise radikaaliga, haarab mingilt teiselt molekulilt vesiniku aatomi või ühineb teise alkeenimolekuliga. Kahel viimasel juhul moodustub uus radikaal ning mäng jätkub. Kirjuta kõik kolm reaktsiooni!

On veel üks tahtis elektrofiil, mis võib küllastumata ühendiga liituda. See on hapnik. Tõsi küll, tegelikkuses pärineb hapnik mingist oksüdeerijast, kuid on oksüdeerijadki elektrofiilid. Need reaktsioonid on küllaltki keerulised ja tulemus sõltub sellest, kuidas reaktsiooni läbi viia.

NÄITEKS:



Arvuta süsiniku oksüdatsiooniastme muutus kõigis kolmes reaktsioonis!

(6) Tulemusel käsitlesime peamiselt alkeene. Need on kõige olulisemad küllastumata ühendid. Ka alküünid on küllastumata ühendid ning vähemalt liitumisreaktsioonide poolest käituvad nad sarnaselt alkeenidega. Erinevus on vaid selles, et algul liitub reaktsioonile üks molekuli ja moodustub asendatud alkeen:



Kui reagenti on võetud piisaval hulgal, reageerib saadus edasi nii nagu alkeen (meenuta Markovnikovi reeglit!).



ÜLESANDED

- Võta kokku küllastumata ühendite reaktsioonid: millise üldisema reaktsioonitüübi alla nad käivad? millise osakese (tsentri) rünnakuga algavad kõik alkeenide reaktsioonid? loetle ühendite tüüpe, mis reageerivad küllastumata ühenditega!
- Kirjuta etüüni reaktsioon broomiga. Mitu mooli broomi kulub küllastunud ühendi moodustumiseks? Kirjuta reaktsioon ka vesinikbromiidi jaoks.
- Selle õppetüki tekstis oli juttu vee molekulide konkureerimisest halogeniidioonidega. Kirjuta selliste kõrvalreaktsioonide võrrandid 2-metüülpropeeni kloorimise reaktsiooni ja hüdrokloorimisreaktsiooni (reakts. HCl-ga) puhuks. Nimeta kõrvalsaadused!
- Selleks et tõsta dijodoühendi saagist, lisavad sünteesijad joodiga halogeenimisel suure hulga kaaliumjodiidi. Kuidas see võte toimib?
- Millised saadused tekivad 2-hekseeni reageerimisel vesinikjodiidiga? Kõrvalreaktsioone pole vaja arvestada.
- Millised saadused tekivad 2-heksüüni reageerimisel vesinikbromiidiga? Arvuta süsinikühendite oksüdatsiooniastmed võrrandi mõlemal poolel:



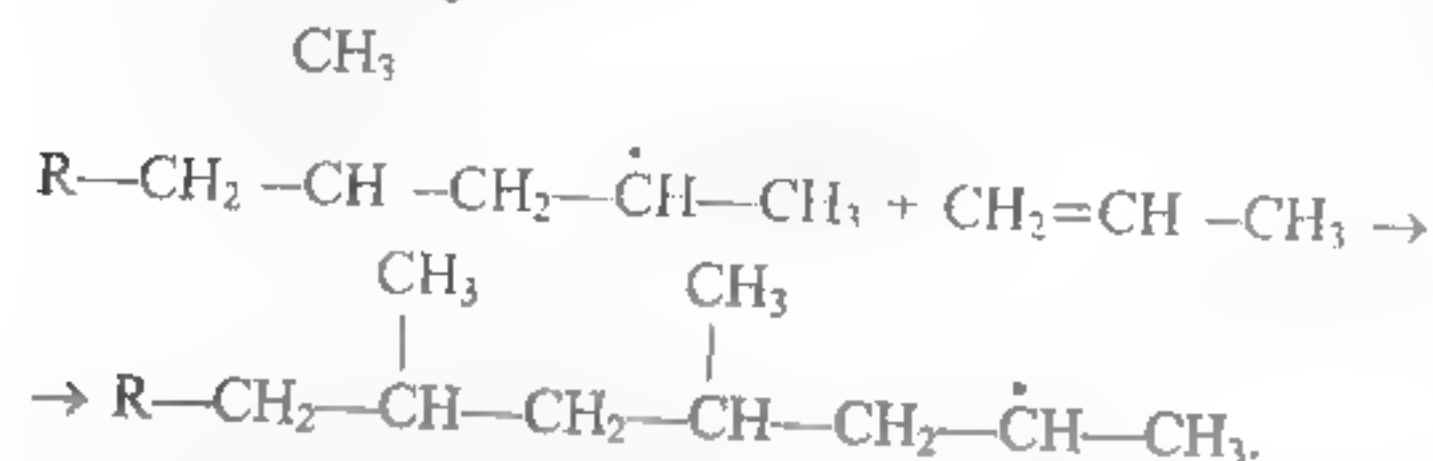
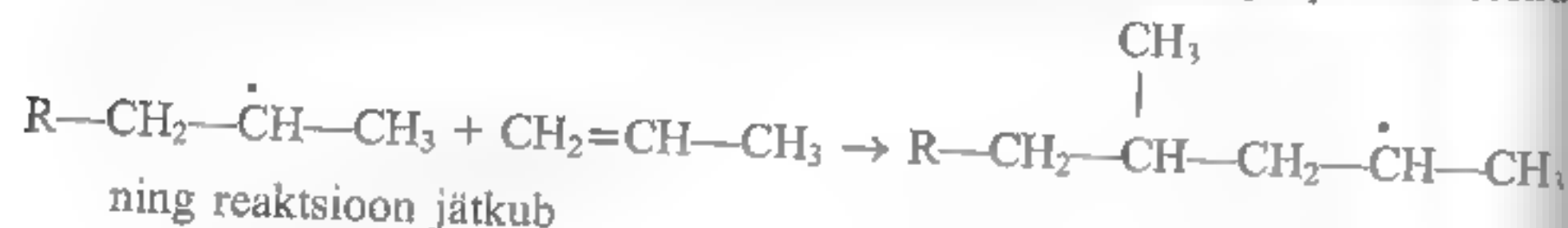
Kus hapniku sisestamine orgaanilise aine molekuli on alati oksüdeerimisprotsess.

6.1 ALKEENIDE POLÜMERISATSIOON

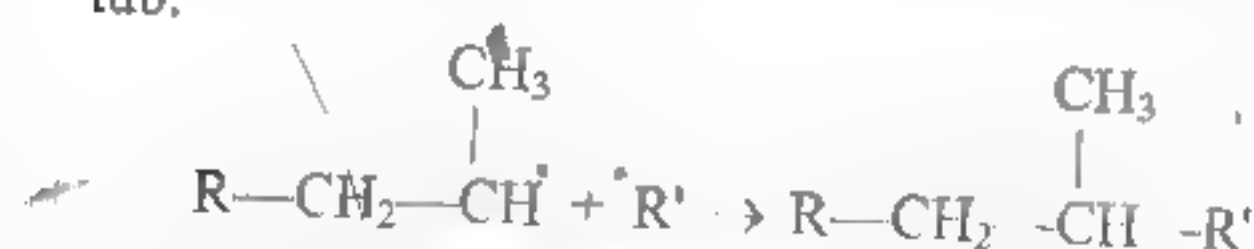
Eelmises õppetükis nägime, et radikaali ühinemisel alkeeniga tekib uus radikaal, näiteks propeenil korral



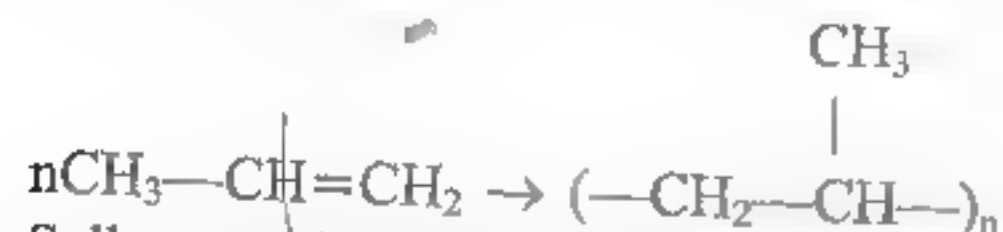
Moodustunud radikaal reageerib kindlasti mingil viisil edasi. Kui hoida propeenil kontsentratsioon küllalt kõrge, siis ühineb radikaal teise propeenil molekuli



Niiviisi võiks süsinikahel pikeneda lõpmatuseni. Tegelikult seda ei juhtu. Varem või hiljem tabab kasvava ahela ots teist vaba radikaali, mis võib olla sama mingi kasvava ahela ots, või napsab radikaaltsenter mingi kolmanda molekuli kahest vesiniku aatomist. Nii või teisiti radikaaltsenter kaob ning ahela kasvamine peatub.



Pika molekuli otstes olevate rühmade osa on suhteliselt väike, seepärast võime reaktsiooni ligikaudselt üles kirjutada nii:



Selline reaktsioon on **polümerisatsioonireaktsioon**, mille saaduseks on polümeer. Polümeer on ühend, mille molekul koosneb kovalentsete sidemetega seotud korduvatest struktuuriühikutest – elementaarlülidest (kreeka keele sõnadest *polü* – palju, *meros* – osa). Tavaliselt nimetatakse polümeerideks aineid, mille ahel

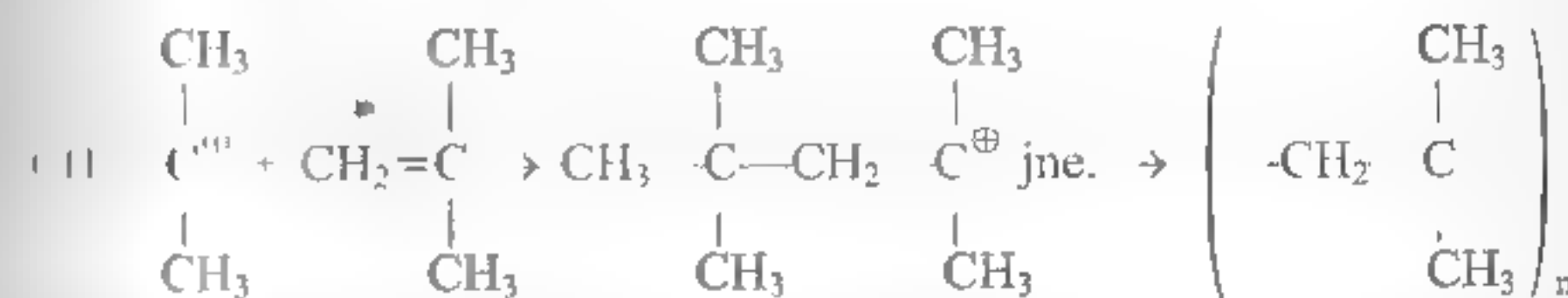
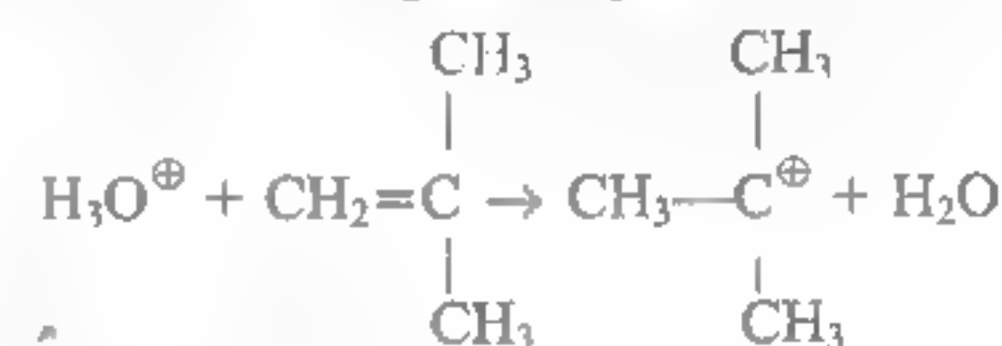
on enam kui sajast elementaarlülis. Siis on sellise ühendi molaarmass üle 1000 ja võib ulatuda sadadesse tuhandetesse. Kui elementaarlülisid on vähe, näiteks mõnekümneni, kasutatakse vahel nimetust *oligomeer* (kr. k. *oligos* – vähe). Vastavates reaktsioonivõrrandis näitab tähis *n* elementaarlülide arvu ehk polümerisatsiooniastet.

Polümerisatsiooniprotsessi saadus koosneb väga paljudest erineva ahelapikkusega polümeerimolekulidest ja sellise aine jaoks kasutatakse keskmise polümerisatsiooniastet mõistet. Keskmist polümerisatsiooniastet saab mõjutada reaktsioonitingimuste muutmisega ja sellest sõltuvad polümeerse aine omadused.

Polümeeri nimetus moodustatakse monomeeri (polümeeri lähteaine) nimest lisades *polü-*. Niiviisi on eespool vaadeldud polümeeri nimetus polüpropeen. Kõige sagedamini kasutatakse ka lühendit *propüleen*, seega siis *polüpropüleen*.

Polümerisatsiooniprotsessi tuleb alati initsieerida. Ülal vaadeldud juhul oli initsiaatoriks aine, mis kergesti laguneb radikaalideks (näiteks mingi peroksiid). Initsieerimisprotsess radikaalide vahendusel. Sellist polümerisatsiooni nimetatakse **radikaaliliseks polümerisatsiooniks**.

Polümerisatsiooni saab initsieerida ka elektrofiilse osakesega, näiteks prootoniga, kasutades initsiaatoriks tugevat hapet.



Siin polümerisatsiooni nimetatakse **iooniliseks polümerisatsiooniks**. Antud juhul saadi *polüisobutüleen*.

Vaadeldud viisidel, kas radikaalilise või ioonilise polümerisatsiooni teel, valmistatakse mitmesuguseid polüalkeene (ehk polüalkülene ehk polüolefiine). Kõige tavalisem on polümeeri eteen (etüleen). Selleks kasutatakse rõhku 1000–3000 atm ning temperatuuri kuni 300 °C. Neil tingimustel on eteen vedelas olekus. Nii et eteen moodustub nn. kõrgrõhu-polüetüleen molaarmassiga 20 000–40 000. Seda

(D) kasutatakse väga suurtes kogustes kile, torude, elektrisolatsioonimaterjalide valmistamiseks.

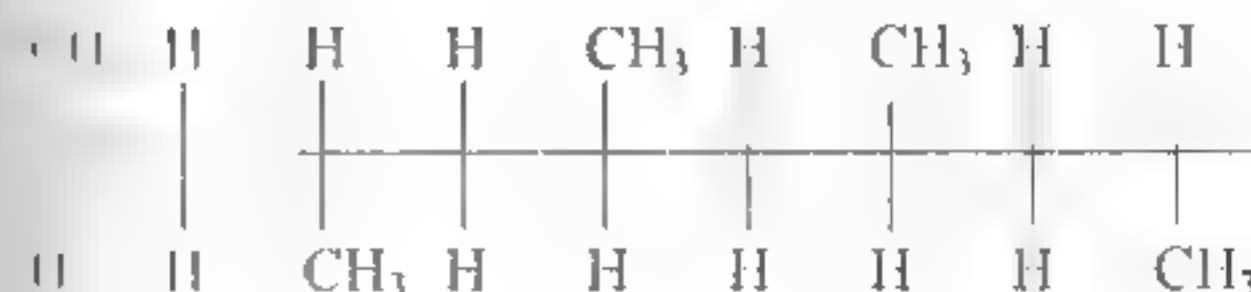
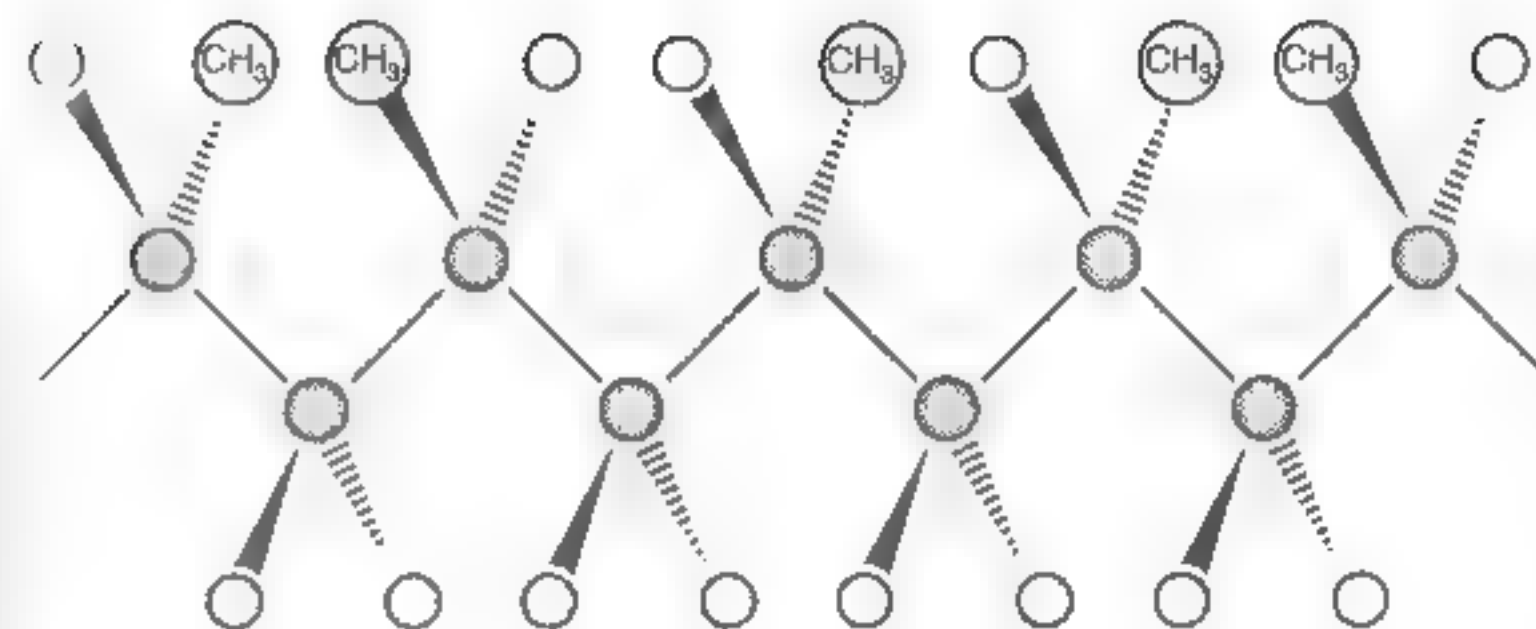
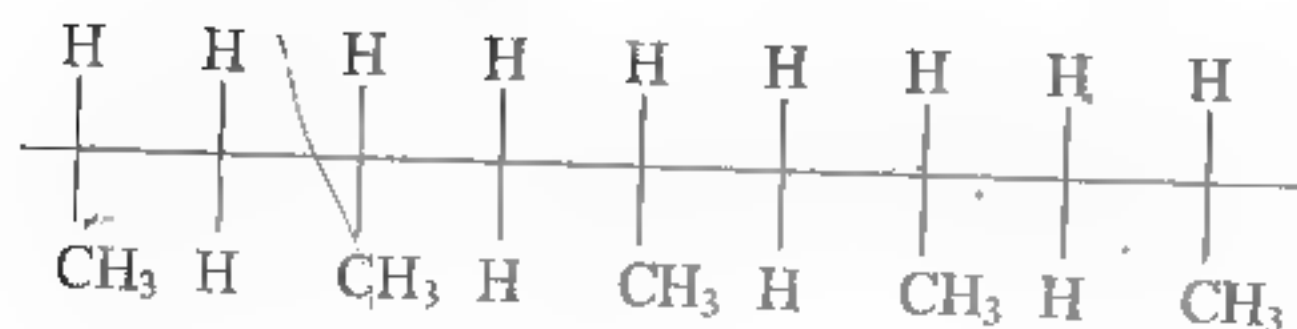
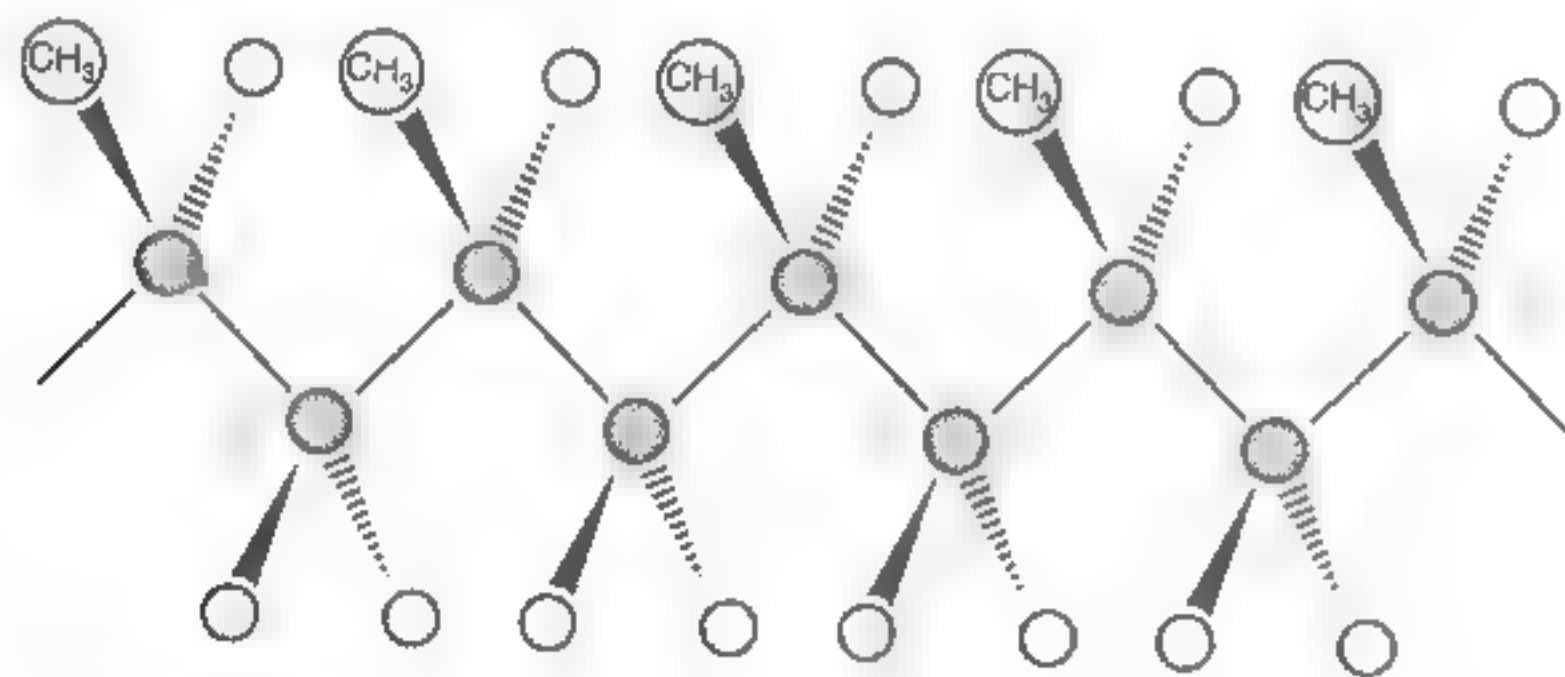
Kõrgrõhu-polüetüleenil on mõningaid tehnilisi puudusi, mida põhjustab alahargnemine. Külghelad vahendavad polümeerse materjali tihedust ning teevad pehmemaks.

Paremate tehniliste omadustega polüetüleeni saadakse väga pehmetes tingimustes Ziegleri-Natta katalüsaatorite abil. Saksa insener Karl Ziegler ning itaalia teadlane Giulio Natta võtsid aastail 1953–1955 tööstuslikult kasutusele katalüsaatorid, mis hõlmavad likult kujutavad endast metallorgaanilise ühendi ja d-metalli kloridi kompleksi, mis sageli kasutatakse trietüülalumiiniumit ja $TiCl_4$. Ziegleri-Natta katalüsaatorite kasutuselevõtt polümeeride tööstuses oli tõeline tehniline revolutsioon. Seda tunnustas Nobeli preemia andmisega K. Zieglerile ja G. Nattale 1963. a.

Protsess viiakse läbi 2–4 atm juures ning temperatuuril 50–75 °C. Saadava madalrõhu-polüetüleeni molaarmass on 100 000 kuni 1 000 000, tihedus suurem ning paljude teiste tehniliste omaduste poolest ületab see kõrgrõhupolüetüleeni.

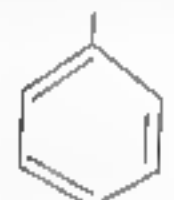
Veelgi erinevamad on kõrgrõhu- ja madalrõhu- (Ziegleri-Natta) polüpropüleenid ni omadused. Siin tulevad ilmsiks nende ainete ruumilise ehituse erinevused.

Võrdleme kahe erineva polüpropüleeni ahelalõike ning nende lõikude projektsioone paberi tasandil:



me, et esimesel juhul paiknevad metüülrühmad korrapäraselt, kindlas rütmil. Sellist polümeeri nimetatakse **isotaktiliseks**. Teise polümeeri metüülrühmad paiknevad nii kuidas juhtub, korrapäratult. Sellist polümeeri nimetatakse **ataktilis**. On võimalikud ka vahepealsed juhtumid, kus asendusrühmad paiknevad küll korrapäraselt, kuid mitte nii ühtlaselt kui isotaktilises polümeeris. Polümeeri taktilisus määrab aine mitmeid omadusi. Isotaktilised polümeerid on tehniliselt hinnatud. Ziegleri-Natta katalüsaatorite kasutuselevõtt tegi võimalikuks saada korrapärase ruumilise ehitusega polümeere. Veel enamgi, koostades sobiva katalüsaatori ning valides õiged reaktsioonitingimused, võib valmistada mitmeid polümeere (mitte ainult polüpropüleeni) etteantud ruumilise korrapärasuse piires etteantud omadustega. Korrapärase struktuuriga polümeeridel on kõrgem sulamistemperatuur ning märksa suurem tugevus. Täna espool käsitletud polümeeridele kasutatakse tehnikas veel mitmeid teisi polümeere, kõige enam just asendatud polüetüleeni, mille monomeerideks on etüleen ja asendusderivaadid. Kõige olulisemad neist on toodud järgmises tabelis.

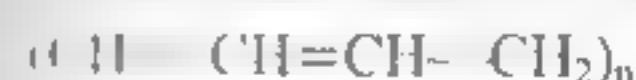
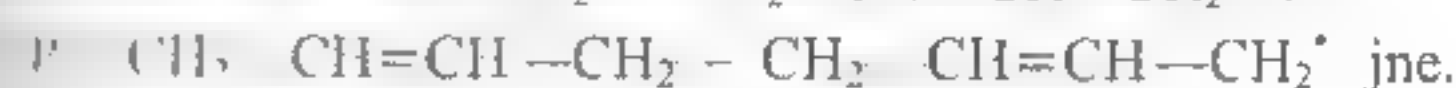
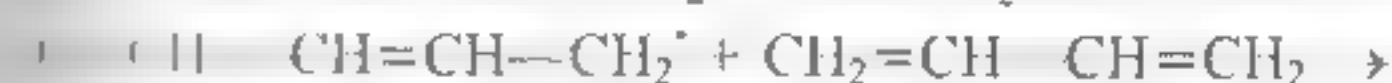
Tähtsamad asendatud polüetüleenid

Monomeer	Polümeer	Polümeeri nimetus	Kasutusalasid
vinüülkloriid $\text{CH}_2=\text{CHCl}$	$\left(\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{Cl} \end{array} \right)_n$	polüvinüülkloriid (PVC)	Elektrijuhtmete isolatsioon, torud, vihmamantlid, kunstnahk.
stüreen (stürool) $\text{CH}_2=\text{CH}$ 	$\left(\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right)_n$	polüstürool	Valatud tarbeesemed (kammid, manguasjad, harjad), raadiote, keldide jms. kastid, heliplaadid, soojusisolatsioonimaterjalid (vahtpolümeer)
tetrafluoroetüleen $\text{CF}_2=\text{CF}_2$	$(-\text{CF}_2-\text{CF}_2)_n$	teflon	Keemiliselt erakordselt püsiv materjal. Eriotstarbelised torud, kraanid, Kõõgiriistade kattekihid.
metüülmetakrülaad $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$	$\left(\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array} \right)_n$	polümetüülmetakrülaad, pleksiklaas	Suhteliselt elastne, klaasiasendaja, lennukiklaas, prilliklaasid, läätsed
akrüülnitriil $\text{CH}_2=\text{CHCN}$	$\left(\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{CN} \end{array} \right)_n$	polüakrüülnitriil, orlool	Kiudained soojade riideesemete ja vaipade valmistamiseks.

Seni vaadeldud polümeere valmistatakse ühe teatud monomeeri polümerisatsioonil. Selliseid polümeere nimetatakse homopolümeerideks. Polümeerida võib ka mitme erineva monomeeri segu. Siis saadakse **kopolümeerid**. Kopolümeeride ahelas paiknevad vaheldumisi erinevad lülid sellises arvulises vahekorras, mis

on polümerisatsiooniks võeti. Tuntakse ja kasutatakse väga suurt hulka kopolümeere, näiteks etüleen-propüleen-, stüreen-akrüülnitriil-, akrüülnitriil-butadien-1,3-jpt. kopolümeere. Kopolümeeride kasutuselevõtmine võimaldas veelgi laiendada polümeeride omadusi ning laiendada nende kasutusalasid.

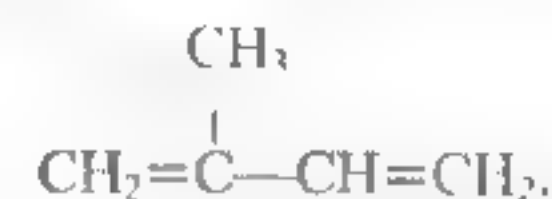
1,3-alkadieenid polümeeruvad ning nende polümeere toodetakse väga suurtes kogustes. Pane tähele 1,3-alkadieenide iseärasust! Kaks kaksiksidet 1,3-alkadieenis on alati tervikuna. Vaatleme seda 1,3-butadieeni näitel:



1,3-butadieni katalüüs kullastumata süsivesinikahel. Niisuguse ahelaga on looduslikud ja sünteetilised polüdieneid. Selliste ainete monomeeriks on 1,3-dieen. Nagu polüetüleenide korral, ka polüdieneid struktuuri korrapärasus väga oluline. Butadieeni radikaal polümerisatsiooni korral tekib ebaregulaarne struktuur. Ziegleri-Natta katalüüsiga saadakse regulaarne *cis*-polübutadien. Võrdluseks kujutame ka *trans*-polübutadieeni



Loodusliku kautšuki monomeeriks on isopreen (2-metüül-1,3-butadien)



Looduslik kautšuk on *cis*-polüisopreen, mis sisaldub heveapuu mahlas (lateks). Looduslik kautšuk leidub ka *trans*-polüisopreeni, mida nimetatakse gutaperiksiks, kuid selle omadused jäävad kautšukile alla. Ziegleri-Natta katalüüsiga saadakse ka *cis*-polüisopreeni, mida nimetatakse gutaperiksiks, kuid selle omadused jäävad kautšukile alla. Kuna loodusliku kautšuki tootmise võimalused katavad vaid osa maailma vajadusest, on ammu otsitud selle asendajaid. Esimesed katsed tehti 1920. aastal 1,3-butadieeni polümerisatsiooniga, kuid saadud materjali omadused ei

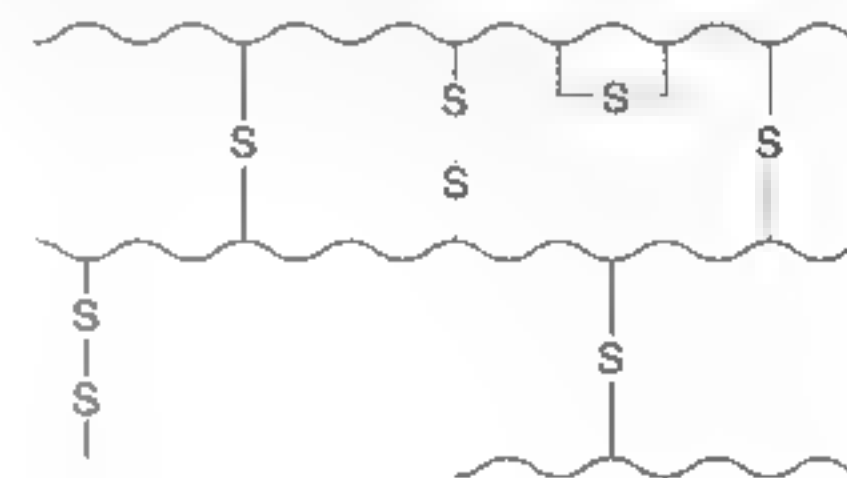
olnud kuigi head. Tänapäeva keemiatööstuses kasutatakse peale polübutadieeni veel polükloropreeni (monomeer-kloropreen $\text{CH}_2=\text{CCl}-\text{CH}=\text{CH}_2$) ning eriti suures hulkaades stüreen-butadieen-kopolümeeri. Eriotstarveteks toodetakse nt. akrülnitril-butadieen-kopolümeeri jt. kalleid, kuid spetsiaalsete omadustega materjale.

Polümeeride keemia arengulugu on teadusajaloo õpetlik osa. Polümeersed looduslikud materjalid (lateks jpt.) olid tuntud juba möödunud sajandil, kuid nende struktuuri kindlakstegemine polnud tol ajal mõeldav. Meie praegused füüsikalised meetodid ilmusid peamiselt pärast Teist maailmasõda ning paljud neist alles viimastel aastakümnetel. Teiselt poolt, näiteks kautšuki kuumutamisel saadi monomeerne isopreen. Nõnda kinnistus ettekujutus, et polümeerid (see mõiste on pärit juba J. Berzeliuselt 1833. aastast) koosnevad füüsikaliselt assotsieerunud rühmadest või monomeeridest. Et polümeerid koosneksid kovalentsete sidemetega ühendatud monomeeridest, veel vähem asjaolu, et polümeeride molekulid võiksid omada gigantseid mõõtmeid, ei mahtunud enamiku keemikute pähe isegi pärast seda, kui Hermann Staudinger (1881–1965, Nobeli preemia 1953. a.) 1920. aastal tõestas selliste molekulide olemasolu. Ettekujutus polümeeridest sai kindlalt paika juba 1930. aastaks, kuid ei leidnud sugugi üldist omaksvõttu. Isegi vaatamata W. H. Carothersi (1896–1937) hiilgavale tööle USA-s, mille tulemusena 1940. a. ilmus maailmaturule nailon, leidis veel 1940. aastatel teadlasi, kes pidasid polümeere madalamolekulaarsete ainete agregaatideks.

Polümeere kasutatakse toodete valmistamiseks ka puhtal kujul, kuid sagedamini plastmassidena, mis peale põhiosise polümeerse ühendi sisaldavad veel täiteainet, stabilisaatoreid, plastifikaatoreid, värvaineid jpt. lisandeid. Täiteainet kasutatakse polümeeri kulu vähendamiseks ning materjali omaduste kujundamiseks. Täiteaineteks võivad olla peenestatud kvarts, kaoliin, klaaskiud, tekstiilmaterjalid jms. Stabilisaatoreid lisatakse plastmassi valgus- ja kuumuskindlaks suurendamiseks ning kaitseks oksüdeerumise eest. Plastifikaatorid vähendavad plastmassi rabedust, muutes kile painduvaks ja volditavaks. Nii stabilisaatorid kui ka plastifikaatorid on enamasti madalamolekulaarsed ained, mis näiteks plastmassnõu korral võivad difundeeruda nõus hoitavasse vedelikku. Kuna suur osa neist ainetest pole tervisele sugugi ohutud, tuleb toiduainete pakkimise ja säilitamisel korral alati veenduda, kas antud plastmassnõu on ikka selleks ette nähtud.

Kummit ei käsitleta alati plastmassina, kuid kummid sisaldavad sarnaseid lisandeid, mida plastmassidki. Kummisegu valmistamisel on iseärasuseks, et lähtepolümeeriks olev looduslik või tehiskautšuk vulkaniseeritakse. Vulkaniseerimisel ühendatakse pikad lineaarsed polümeeriahelad mõne aatomi pikkuste sillakestega omavahel kokku ruumiliseks struktuuriks. See annab materjalile paremad mehaanilised

omadused ja suurema vastupidavuse nii kulumisel kui ka mitmesuguste reaktiivide ja lahustite suhtes. Enamasti kasutatakse vulkaniseerimisel väävliühendeid, mis kulgeb sisuliselt ahelate kokkuoksüdeerimine:



6.2 KÜLLASTUMATA ÜHENDITE ESINDAJAID

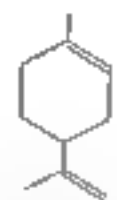
Etüüen ehk etüleen $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ on värvusetu, nõrga meeldiva lõhna ja narkootilise gaas. Eteeni saadakse nafta töötlemisel ja ta on kõige suuremas koguses tööstuslikult toodetav orgaaniline aine. Suurem osa toodetud eteenist kulub polüetüleenide valmistamiseks. Eteenist saadakse ka etanooli, kuid ka vastupidi etanoolist maal toodetakse eteeni etanoolist.

Propeen, buteen, butadieen on samuti nafta töötlemise saadused. Etüün ehk etüün, $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$ on meeldiva lõhnaga narkootiliste omadustega värvusetu gaas. Tööstuses on atsetüleen väga oluline lähteaine paljude saaduste valmistamiseks. Atsetüleenis toimub ühine atsetüleen kui gaaskeevitajate töövahendit. Hapnikuga segatuna põledes annab ta väga kõrge temperatuuriga leegi, mida kasutatakse lõikamiseks. Etüüni segu õhu või hapnikuga on väga plahvatusohtlik.

Terpeenid on lahise süsinikahelaga või tsüklilised alkeenid, mis sisaldavad 10, 14, 18, 22, 26, 30, 34, 38, 42, 46, 50, 54, 58, 62, 66, 70, 74, 78, 82, 86, 90, 94, 98, 102, 106, 110, 114, 118, 122, 126, 130, 134, 138, 142, 146, 150, 154, 158, 162, 166, 170, 174, 178, 182, 186, 190, 194, 198, 202, 206, 210, 214, 218, 222, 226, 230, 234, 238, 242, 246, 250, 254, 258, 262, 266, 270, 274, 278, 282, 286, 290, 294, 298, 302, 306, 310, 314, 318, 322, 326, 330, 334, 338, 342, 346, 350, 354, 358, 362, 366, 370, 374, 378, 382, 386, 390, 394, 398, 402, 406, 410, 414, 418, 422, 426, 430, 434, 438, 442, 446, 450, 454, 458, 462, 466, 470, 474, 478, 482, 486, 490, 494, 498, 502, 506, 510, 514, 518, 522, 526, 530, 534, 538, 542, 546, 550, 554, 558, 562, 566, 570, 574, 578, 582, 586, 590, 594, 598, 602, 606, 610, 614, 618, 622, 626, 630, 634, 638, 642, 646, 650, 654, 658, 662, 666, 670, 674, 678, 682, 686, 690, 694, 698, 702, 706, 710, 714, 718, 722, 726, 730, 734, 738, 742, 746, 750, 754, 758, 762, 766, 770, 774, 778, 782, 786, 790, 794, 798, 802, 806, 810, 814, 818, 822, 826, 830, 834, 838, 842, 846, 850, 854, 858, 862, 866, 870, 874, 878, 882, 886, 890, 894, 898, 902, 906, 910, 914, 918, 922, 926, 930, 934, 938, 942, 946, 950, 954, 958, 962, 966, 970, 974, 978, 982, 986, 990, 994, 998, 1002, 1006, 1010, 1014, 1018, 1022, 1026, 1030, 1034, 1038, 1042, 1046, 1050, 1054, 1058, 1062, 1066, 1070, 1074, 1078, 1082, 1086, 1090, 1094, 1098, 1102, 1106, 1110, 1114, 1118, 1122, 1126, 1130, 1134, 1138, 1142, 1146, 1150, 1154, 1158, 1162, 1166, 1170, 1174, 1178, 1182, 1186, 1190, 1194, 1198, 1202, 1206, 1210, 1214, 1218, 1222, 1226, 1230, 1234, 1238, 1242, 1246, 1250, 1254, 1258, 1262, 1266, 1270, 1274, 1278, 1282, 1286, 1290, 1294, 1298, 1302, 1306, 1310, 1314, 1318, 1322, 1326, 1330, 1334, 1338, 1342, 1346, 1350, 1354, 1358, 1362, 1366, 1370, 1374, 1378, 1382, 1386, 1390, 1394, 1398, 1402, 1406, 1410, 1414, 1418, 1422, 1426, 1430, 1434, 1438, 1442, 1446, 1450, 1454, 1458, 1462, 1466, 1470, 1474, 1478, 1482, 1486, 1490, 1494, 1498, 1502, 1506, 1510, 1514, 1518, 1522, 1526, 1530, 1534, 1538, 1542, 1546, 1550, 1554, 1558, 1562, 1566, 1570, 1574, 1578, 1582, 1586, 1590, 1594, 1598, 1602, 1606, 1610, 1614, 1618, 1622, 1626, 1630, 1634, 1638, 1642, 1646, 1650, 1654, 1658, 1662, 1666, 1670, 1674, 1678, 1682, 1686, 1690, 1694, 1698, 1702, 1706, 1710, 1714, 1718, 1722, 1726, 1730, 1734, 1738, 1742, 1746, 1750, 1754, 1758, 1762, 1766, 1770, 1774, 1778, 1782, 1786, 1790, 1794, 1798, 1802, 1806, 1810, 1814, 1818, 1822, 1826, 1830, 1834, 1838, 1842, 1846, 1850, 1854, 1858, 1862, 1866, 1870, 1874, 1878, 1882, 1886, 1890, 1894, 1898, 1902, 1906, 1910, 1914, 1918, 1922, 1926, 1930, 1934, 1938, 1942, 1946, 1950, 1954, 1958, 1962, 1966, 1970, 1974, 1978, 1982, 1986, 1990, 1994, 1998, 2002, 2006, 2010, 2014, 2018, 2022, 2026, 2030, 2034, 2038, 2042, 2046, 2050, 2054, 2058, 2062, 2066, 2070, 2074, 2078, 2082, 2086, 2090, 2094, 2098, 2102, 2106, 2110, 2114, 2118, 2122, 2126, 2130, 2134, 2138, 2142, 2146, 2150, 2154, 2158, 2162, 2166, 2170, 2174, 2178, 2182, 2186, 2190, 2194, 2198, 2202, 2206, 2210, 2214, 2218, 2222, 2226, 2230, 2234, 2238, 2242, 2246, 2250, 2254, 2258, 2262, 2266, 2270, 2274, 2278, 2282, 2286, 2290, 2294, 2298, 2302, 2306, 2310, 2314, 2318, 2322, 2326, 2330, 2334, 2338, 2342, 2346, 2350, 2354, 2358, 2362, 2366, 2370, 2374, 2378, 2382, 2386, 2390, 2394, 2398, 2402, 2406, 2410, 2414, 2418, 2422, 2426, 2430, 2434, 2438, 2442, 2446, 2450, 2454, 2458, 2462, 2466, 2470, 2474, 2478, 2482, 2486, 2490, 2494, 2498, 2502, 2506, 2510, 2514, 2518, 2522, 2526, 2530, 2534, 2538, 2542, 2546, 2550, 2554, 2558, 2562, 2566, 2570, 2574, 2578, 2582, 2586, 2590, 2594, 2598, 2602, 2606, 2610, 2614, 2618, 2622, 2626, 2630, 2634, 2638, 2642, 2646, 2650, 2654, 2658, 2662, 2666, 2670, 2674, 2678, 2682, 2686, 2690, 2694, 2698, 2702, 2706, 2710, 2714, 2718, 2722, 2726, 2730, 2734, 2738, 2742, 2746, 2750, 2754, 2758, 2762, 2766, 2770, 2774, 2778, 2782, 2786, 2790, 2794, 2798, 2802, 2806, 2810, 2814, 2818, 2822, 2826, 2830, 2834, 2838, 2842, 2846, 2850, 2854, 2858, 2862, 2866, 2870, 2874, 2878, 2882, 2886, 2890, 2894, 2898, 2902, 2906, 2910, 2914, 2918, 2922, 2926, 2930, 2934, 2938, 2942, 2946, 2950, 2954, 2958, 2962, 2966, 2970, 2974, 2978, 2982, 2986, 2990, 2994, 2998, 3002, 3006, 3010, 3014, 3018, 3022, 3026, 3030, 3034, 3038, 3042, 3046, 3050, 3054, 3058, 3062, 3066, 3070, 3074, 3078, 3082, 3086, 3090, 3094, 3098, 3102, 3106, 3110, 3114, 3118, 3122, 3126, 3130, 3134, 3138, 3142, 3146, 3150, 3154, 3158, 3162, 3166, 3170, 3174, 3178, 3182, 3186, 3190, 3194, 3198, 3202, 3206, 3210, 3214, 3218, 3222, 3226, 3230, 3234, 3238, 3242, 3246, 3250, 3254, 3258, 3262, 3266, 3270, 3274, 3278, 3282, 3286, 3290, 3294, 3298, 3302, 3306, 3310, 3314, 3318, 3322, 3326, 3330, 3334, 3338, 3342, 3346, 3350, 3354, 3358, 3362, 3366, 3370, 3374, 3378, 3382, 3386, 3390, 3394, 3398, 3402, 3406, 3410, 3414, 3418, 3422, 3426, 3430, 3434, 3438, 3442, 3446, 3450, 3454, 3458, 3462, 3466, 3470, 3474, 3478, 3482, 3486, 3490, 3494, 3498, 3502, 3506, 3510, 3514, 3518, 3522, 3526, 3530, 3534, 3538, 3542, 3546, 3550, 3554, 3558, 3562, 3566, 3570, 3574, 3578, 3582, 3586, 3590, 3594, 3598, 3602, 3606, 3610, 3614, 3618, 3622, 3626, 3630, 3634, 3638, 3642, 3646, 3650, 3654, 3658, 3662, 3666, 3670, 3674, 3678, 3682, 3686, 3690, 3694, 3698, 3702, 3706, 3710, 3714, 3718, 3722, 3726, 3730, 3734, 3738, 3742, 3746, 3750, 3754, 3758, 3762, 3766, 3770, 3774, 3778, 3782, 3786, 3790, 3794, 3798, 3802, 3806, 3810, 3814, 3818, 3822, 3826, 3830, 3834, 3838, 3842, 3846, 3850, 3854, 3858, 3862, 3866, 3870, 3874, 3878, 3882, 3886, 3890, 3894, 3898, 3902, 3906, 3910, 3914, 3918, 3922, 3926, 3930, 3934, 3938, 3942, 3946, 3950, 3954, 3958, 3962, 3966, 3970, 3974, 3978, 3982, 3986, 3990, 3994, 3998, 4002, 4006, 4010, 4014, 4018, 4022, 4026, 4030, 4034, 4038, 4042, 4046, 4050, 4054, 4058, 4062, 4066, 4070, 4074, 4078, 4082, 4086, 4090, 4094, 4098, 4102, 4106, 4110, 4114, 4118, 4122, 4126, 4130, 4134, 4138, 4142, 4146, 4150, 4154, 4158, 4162, 4166, 4170, 4174, 4178, 4182, 4186, 4190, 4194, 4198, 4202, 4206, 4210, 4214, 4218, 4222, 4226, 4230, 4234, 4238, 4242, 4246, 4250, 4254, 4258, 4262, 4266, 4270, 4274, 4278, 4282, 4286, 4290, 4294, 4298, 4302, 4306, 4310, 4314, 4318, 4322, 4326, 4330, 4334, 4338, 4342, 4346, 4350, 4354, 4358, 4362, 4366, 4370, 4374, 4378, 4382, 4386, 4390, 4394, 4398, 4402, 4406, 4410, 4414, 4418, 4422, 4426, 4430, 4434, 4438, 4442, 4446, 4450, 4454, 4458, 4462, 4466, 4470, 4474, 4478, 4482, 4486, 4490, 4494, 4498, 4502, 4506, 4510, 4514, 4518, 4522, 4526, 4530, 4534, 4538, 4542, 4546, 4550, 4554, 4558, 4562, 4566, 4570, 4574, 4578, 4582, 4586, 4590, 4594, 4598, 4602, 4606, 4610, 4614, 4618, 4622, 4626, 4630, 4634, 4638, 4642, 4646, 4650, 4654, 4658, 4662, 4666, 4670, 4674, 4678, 4682, 4686, 4690, 4694, 4698, 4702, 4706, 4710, 4714, 4718, 4722, 4726, 4730, 4734, 4738, 4742, 4746, 4750, 4754, 4758, 4762, 4766, 4770, 4774, 4778, 4782, 4786, 4790, 4794, 4798, 4802, 4806, 4810, 4814, 4818, 4822, 4826, 4830, 4834, 4838, 4842, 4846, 4850, 4854, 4858, 4862, 4866, 4870, 4874, 4878, 4882, 4886, 4890, 4894, 4898, 4902, 4906, 4910, 4914, 4918, 4922, 4926, 4930, 4934, 4938, 4942, 4946, 4950, 4954, 4958, 4962, 4966, 4970, 4974, 4978, 4982, 4986, 4990, 4994, 4998, 5002, 5006, 5010, 5014, 5018, 5022, 5026, 5030, 5034, 5038, 5042, 5046, 5050, 5054, 5058, 5062, 5066, 5070, 5074, 5078, 5082, 5086, 5090, 5094, 5098, 5102, 5106, 5110, 5114, 5118, 5122, 5126, 5130, 5134, 5138, 5142, 5146, 5150, 5154, 5158, 5162, 5166, 5170, 5174, 5178, 5182, 5186, 5190, 5194, 5198, 5202, 5206, 5210, 5214, 5218, 5222, 5226, 5230, 5234, 5238, 5242, 5246, 5250, 5254, 5258, 5262, 5266, 5270, 5274, 5278, 5282, 5286, 5290, 5294, 5298, 5302, 5306, 5310, 5314, 5318, 5322, 5326, 5330, 5334, 5338, 5342, 5346, 5350, 5354, 5358, 5362, 5366, 5370, 5374, 5378, 5382, 5386, 5390, 5394, 5398, 5402, 5406, 5410, 5414, 5418, 5422, 5426, 5430, 5434, 5438, 5442, 5446, 5450, 5454, 5458, 5462, 5466, 5470, 5474, 5478, 5482, 5486, 5490, 5494, 5498, 5502, 5506, 5510, 5514, 5518, 5522, 5526, 5530, 5534, 5538, 5542, 5546, 5550, 5554, 5558, 5562, 5566, 5570, 5574, 5578, 5582, 5586, 5590, 5594, 5598, 5602, 5606, 5610, 5614, 5618, 5622, 5626, 5630, 5634, 5638, 5642, 5646, 5650, 5654, 5658, 5662, 5666, 5670, 5674, 5678, 5682, 5686, 5690, 5694, 5698, 5702, 5706, 5710, 5714, 5718, 5722, 5726, 5730, 5734, 5738, 5742, 5746, 5750, 5754, 5758, 5762, 5766, 5770, 5774, 5778, 5782, 5786, 5790, 5794, 5798, 5802, 5806, 5810, 5814, 5818, 5822, 5826, 5830, 5834, 5838, 5842, 5846, 5850, 5854, 5858, 5862, 5866, 5870, 5874, 5878, 5882, 5886, 5890, 5894, 5898, 5902, 5906, 5910, 5914, 5918, 5922, 5926, 5930, 5934, 5938, 5942, 5946, 5950, 5954, 5958, 5962, 5966, 5970, 5974, 5978, 5982, 5986, 5990, 5994, 5998, 6002, 6006, 6010, 6014, 6018, 6022, 6026, 6030, 6034, 6038, 6042, 6046, 6050, 6054, 6058, 6062, 6066, 6070, 6074, 6078, 6082, 6086, 6090, 6094, 6098, 6102, 6106, 6110, 6114, 6118, 6122, 6126, 6130, 6134, 6138, 6142, 6146, 6150, 6154, 6158, 6162, 6166, 6170, 6174, 6178, 6182, 6186, 6190, 6194, 6198, 6202, 6206, 6210, 6214, 6218, 6222, 6226, 6230, 6234, 6238, 6242, 6246, 6250, 6254, 6258, 6262, 6266, 6270, 6274, 6278, 6282, 6286, 6290, 6294, 6298, 6302, 6306, 6310, 6314, 6318, 6322, 6326, 6330, 6334, 6338, 6342, 6346, 6350, 6354, 6358, 6362, 6366, 6370, 6374, 6378, 6382, 6386, 6390, 6394, 6398, 6402, 6406, 6410, 6414, 6418, 6422, 6426, 6430, 6434, 6438, 6442, 6446, 6450, 6454, 6458, 6462, 6466, 6470, 6474, 6478, 6482, 6486, 6490, 6494, 6498, 6502, 6506, 6510, 6514, 6518, 6522, 6526, 6530, 6534, 6538, 6542, 6546, 6550, 6554, 6558, 6562, 6566, 6570, 6574, 6578, 6582, 6586, 6590, 6594, 6598, 6602, 6606, 6610, 6614, 6618, 6622, 6626, 6630, 6634, 6638, 6642, 6646, 6650, 6654, 6658, 6662, 6666, 6670, 6674, 6678, 6682, 6686, 6690, 6694, 6698, 6702, 6706, 6710, 6714, 6718, 6722, 6726, 6730, 6734, 6738, 6742, 6746, 6750, 6754, 6758, 6762, 6766, 6770, 6774, 6778, 6782, 6786, 6790, 6794, 6798, 6802, 6806, 6810, 6814, 6818, 6822, 6826, 6830, 6834, 6838, 6842, 6846, 6850, 6854, 6858, 6862, 6866, 6870, 6874, 6878, 6882, 6886, 6890, 6894, 6898, 6902, 6906, 6910, 6914, 6918, 6922, 6926, 6930, 6934, 6938, 6942, 6946, 6950, 6954, 6958, 6962, 6966, 6970, 6974, 6978, 6982, 6986, 6990, 6994, 6998, 7002, 7006, 7010, 7014, 7018, 7022, 7026, 7030, 7034, 7038, 7042, 7046, 7050, 7054, 7058, 7062, 7066, 7070, 7074, 7078, 7082, 7086, 7090, 7094, 7098, 7102, 7106, 7110, 7114, 7118, 7122, 7126, 7130, 7134, 7138, 7142, 7146, 7150, 7154, 7158, 7162, 7166, 7170, 7174, 7178, 7182, 7186, 7190, 7194, 7198, 7202, 7206, 7210, 7

See pole mitte juhus, vaid tingitud sellest, et ka üksteisele väga kaugetes orgaanilises keskkonnas kulgeb terpeenide süntees ühe ja sama skeemi alusel – algul pannakse kokku isopreeniühikule vastavad molekulid (viis süsinikku) ja seejärel ühendatakse need omavahel mitmesugusteks vajalikeks struktuurideks. Proovi jaotada allpool toodud ainete molekulid isopreeniühikuteks!

Limoneen (sidruni koores):



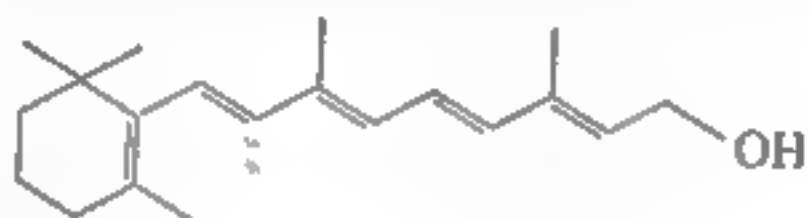
Pineen (okaspuuvaigus ja sellest destilleeritud tärpentinis):



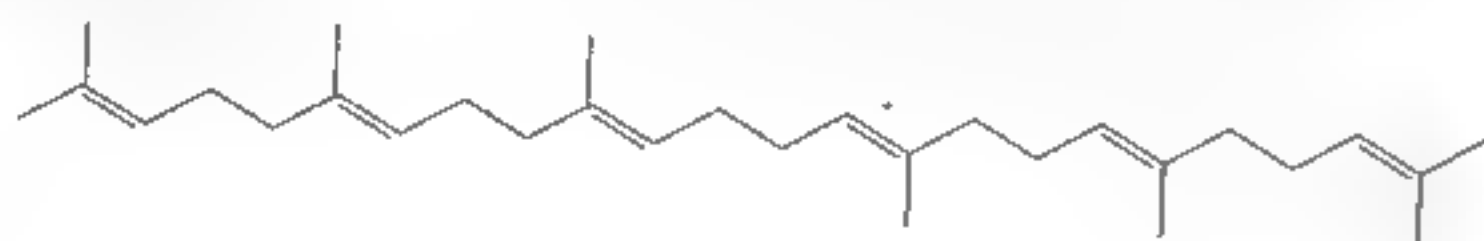
Karoteen (porgandi värvaine):



Karoteenisarnaseid terpeene nimetatakse karotenoidideks. Nende hulka kuulub tomati värvaine lükopeen. Karoteenist moodustub organismis A-vitamiin (retinool):



Pane tähele, et karoteeni molekul sisaldab väga pikka üksteisega seotud kaksiksidemete ahelat. Sellised struktuuriühikud neelavad teatud lainepikkusega nähtavast valgusest ning on seepärast meie jaoks värvilised. A-vitamiin ei ole värviline, sest tema kaksiksidemete ahel on selleks liiga lühike. Naturaalne kautšuk samuti terpeen ning sisaldab ka suurt hulka kaksiksidemeid, kuid need on üksteisest lahutatud, seepärast on kautšuk värvusetu. Värvusetu on ka hai- ja vaalarasv, mis sisaldub skvaleen.



ÜHISAND

1. Mis on polümeer, polümerisatsioon, polümeeri ruumiline korrastatus?

2. Millal seisneb radikaalilise ja ioonilise polümerisatsiooni erinevus?

3. Kujuta graafiliselt regulaarsed *cis*- ja *trans*-polüisopreenid (looduslikud struktuurid).

4. Kujuta vinüülkloriidi polümerisatsioonireaktsioon.

5. Kujuta stüreen-akrüülniitriil-kopolümeer.

6. Vaatle polüpropüleenide struktuuri ja tee järeldused tema keemiliste omaduste kohta (millisesse aineklassi ta kuulub?). Milliste ainetega võiks ta reageerida ja mil viisil?

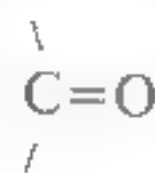
7. Vaatle polüisopreeni struktuuri ja tee järeldused tema keemiliste omaduste kohta. Milliste ainetega võiks ta reageerida?

8. Tüüpiline tehnoloogiline eeskiri stüreen-butadieen-kopolümeeri valmistamiseks näeb ette butadieeni 75 kaaluosa (massiosa), stüreeni 25 k.o., reaktsiooni-keskkonnaks vett 180 k.o. ja veel terve rea lisandeid väiksemas hulgas. Arvuta, millisele ligilähedasele ühikute suhtele see segu vastab ning kujuta kopolümeeri elementaarlüli.

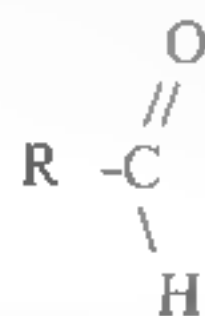
7 KARBONÜÜLÜHENDID

7.1. POLAARNE KAKSIKSID

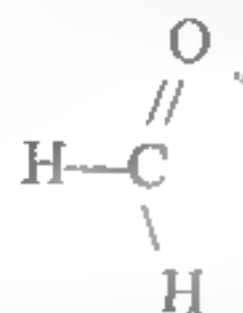
Karbonüülühenditeks nimetatakse ühendeid, mis sisaldavad karbonüülrühma



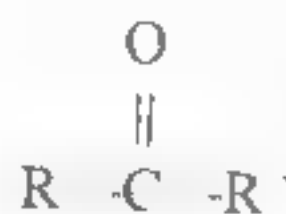
Karbonüülrühm on funktsionaalrühm, teda nimetatakse ka oksorühmaks. Kui karbonüülrühm on seotud ühe vesiniku- ja ühe süsiniku aatomiga, nimetatakse selle rühma **aldehüüdrühmaks**



ja seda rühma sisaldavaid aineid **aldehüüdideks**. Kõige lihtsamal aldehüüdis, metanaalis on karbonüülrühm seotud ainult kahe vesinikuga.



Kui karbonüülrühm on seotud kahe süsiniku aatomiga, nimetatakse niisuguse rühma **ketorühmaks**

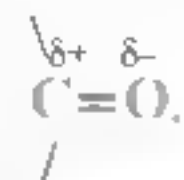


ja selliseid aineid **ketoonideks**.

Aldehüüdid ja ketoonid on **karbonüülühendid**. Karbonüülrühma tõttu on neil sarnased keemilised omadused

- karbonüülrühmas on süsinik ja hapnik seotud kaksiksidemega. Selles mõttes on karbonüülühendid sarnased alkeenidega. Tõepoolest, nii süsinik kui hapnik on sp² valentsolekus, s.o. tasandilised. Nagu alkeenidele, on ka karbonüülühendil iseloomulikud ühinemisreaktsioonid.

- Karbonüülrühma iseärasus seisneb selles, et hapnik ja süsinik on väga erineva elektronegatiivsusega. Seepärast hoiab hapnik elektroni tiheduse enda poolel ning kaksikside on polaarne

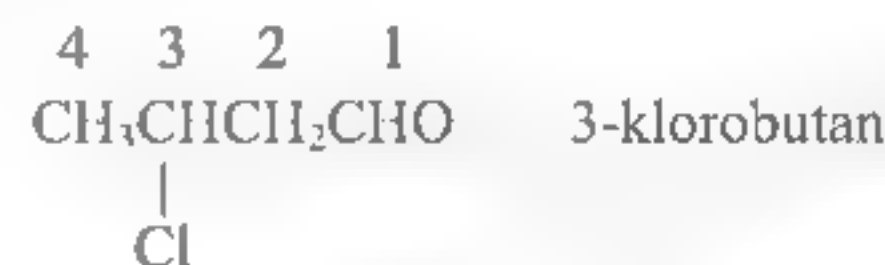


Sellest järeldub, et karbonüülrühma hapnikul asub nukleofiilsustsenter ning süsinikul elektrofiilsustsenter. Sellest asjaolust tulenevadki karbonüülühendite erilised omadused. Kuigi aldehüüdide ja ketoonide ühisnimetuseks on oksüühendid või karbonüülühendid, moodustatakse nende nimetused erinevalt.

Aldehüüdide tunnuseks on liide **-aal**, mis lisatakse tüviühendi nimetusele

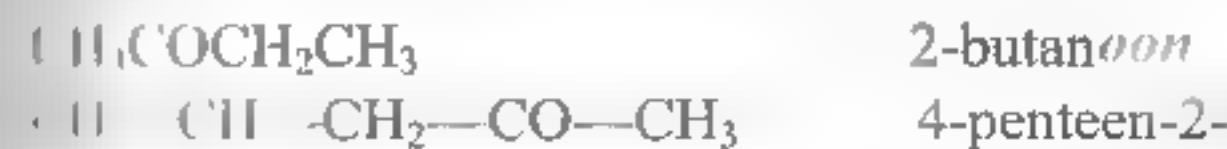


Samuti tuleb, et tüviühendi ahelasse on arvatud ka aldehüüdrühma süsinik. Seetõttu tuleb peale tüviühendi nimetuse määramise arvestada ka ahela süsinike arvutamise juures:



Paljudel aldehüüdidel on käibel nende triviaalnimetused.

Ketooni tunnuseks on liide **-oon**



Kui ketoonide puhul kasutatakse mitmeid triviaalnimetusi. Peale selle võib ketooni nimetada ka funktsionaalnomenklatuuri järgi, loetledes süsivesinikradikaalid ahelas liite **ketoon**.



7.2. KARBONÜÜLÜHENDITE OMADUSED

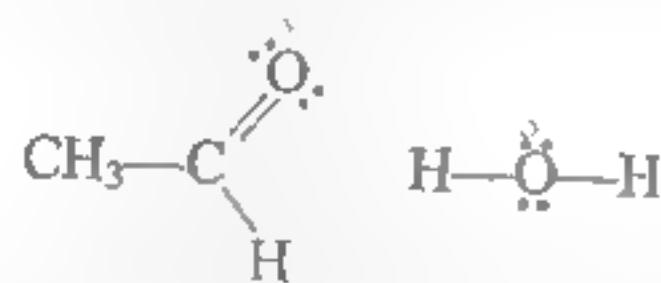
Nagu eespool öeldud, tulenevad karbonüülühendite keemilised omadused sellest karbonüülrühma hapnikul asub nukleofiilsustsenter ning süsinikul elektrofiilsustsenter.

Nende tsentrite osalaengud ei ole just väga suured. Karbonüülrühma hapnikul on väga nõrk aluselisustsenter. Aldehüüdid ja ketoonid on veelgi nõrgemad alused, näiteks eetrid ning seeparast peaaegu ei moodustagi vesiniksidemeid. Süsiniku elektrofiilsus on samuti võrdlemisi madal. Ometigi määrab selline laengujarv reaktsioonide võimalikkuse ja nende kulgemise suuna.

Polaarsed ühendid, mis võivad dissotsieeruda elektrofiiliks ja nukleofiiliks, ründavad karbonüülrühma enamasti sel viisil, et nukleofiilsustsenter ühineb karbonüülrühma elektrofiilsustsentriga süsinikuga. Selle tulemusena polariseeruvad mõlemad molekulid sedavõrd, et neis tekivad tugevad elektrofiilsus- ja nukleofiilsustsentr.d, mis paarikaupa ühinevad. Lõpptulemuseks on liitumisreaktsiooni mõneti sarnane alkeenide reaktsioonidega.

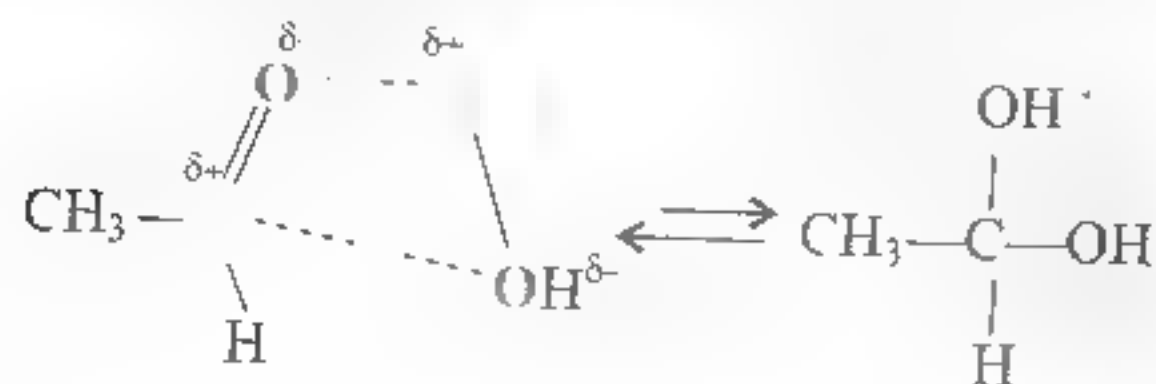
Karbonüülrühma võivad rünnata väga mitmesugused polaarsed ühendid. Mõnel juhul ei järgne sellele reaktsioonile. Reaktsiooni toimumist täheldame vaid sel juhul, kui tekivad stabiilsed saadused, mis ei lagune kohe tagasi lähteaineteks.

Vaatleme alustuseks võimalikult lihtsat näidet, vee liitumist karbonüülühendiga. Märgime mõlemas ühendis osalaengud (elektrofiilsus- ja nukleofiilsustsentr.d).



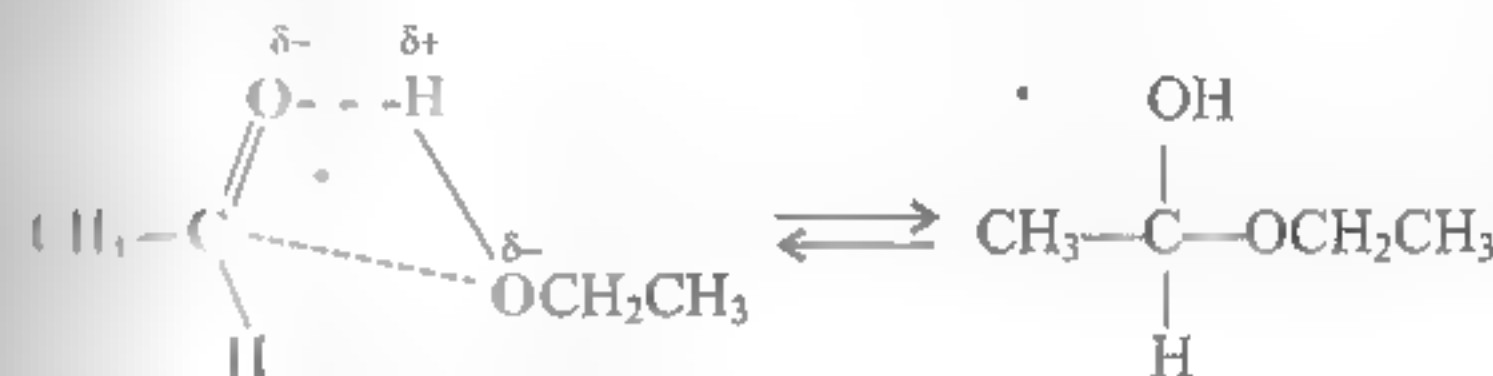
Vee nukleofiilsustsenter ründab aldehüüdi elektrofiilsustsentrit ning nende vahel moodustub kovalentne side.

Elektrofiilne prooton ründab karbonüülse hapniku (nukleofiilsustsentri) juures. Kuigi reaktsioon kulgeb tegelikult veidi keerulisemalt, saame lõpptulemuse järgneva lihtsa skeemi järgi:



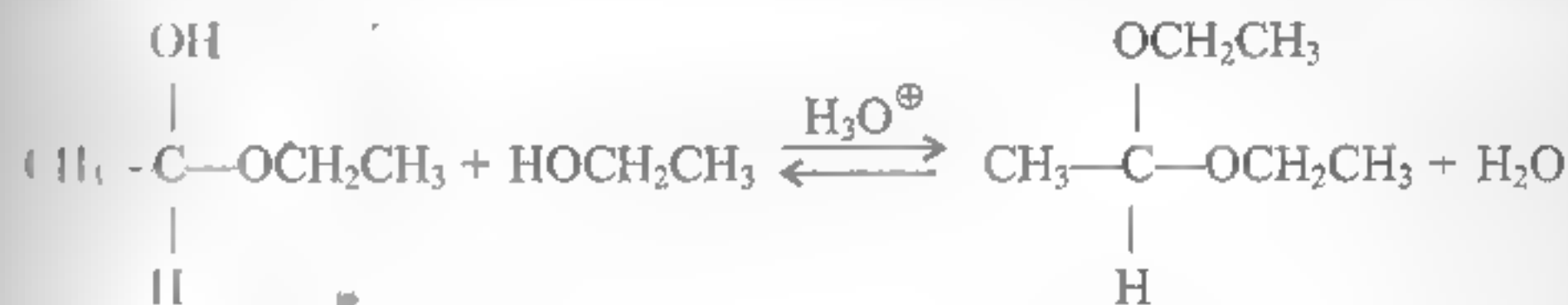
tekkim aldehüüdi hüdraat. Sel lihtsal näidisreaktsioonil ei ole praktilist tähtsust, sest tema tasakaal on väga tugevasti vasakule nihutatud. Siinkohal tasub meelde panna selle reaktsiooni kulgemine paremalt vasakule. Nimelt võivad dioolid karbonüülrühmadega ühe ja sama süsiniku juures (1,1-dioolid) tekkida mitmesuguste reaktsioonides, näiteks alkoholi oksüdeerumisel või 1,1-dihalogeniidist alkoholi asenduse teel. Sellist alkoholi aga eraldada ei õnnestu, sest ta laguneb kohe ja peaaegu täielikult aldehüüdiks (või ketooniks) ja veeks.

Täiesti analoogiline, kuid tulemusrikkam reaktsioon toimub karbonüülühendi ja alkoholi vahel.



Moodustunud liitumissaadust nimetatakse **poolatsetaali**ks. Pane tähele, et me karbonüülse hapniku asub nüüd poolatsetaali hüdroksüülrühmas. Alkoholi rühma (nukleofiil) ühines karbonüülse süsinikuga (elektrofiiliga).

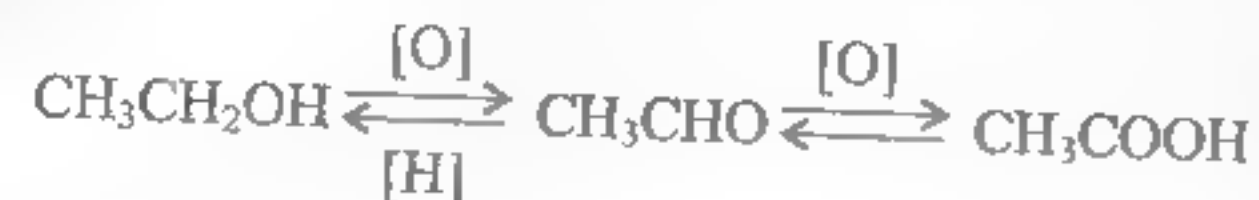
Kui alkoholi on võetud liias ning katalüsaatoriks on lisatud hapet, reageerib poolatsetaal kiiresti teise alkoholi molekuliga, andes **atsetaali**.



Vee reaktsioon on analoogiline kahe alkoholi reageerimisega sel viisil, et moodustub eeter ja vesi. Kui üks alkoholidest on poolatsetaal, kulgeb reaktsioon kergemini. Atsetaali võime käsitleda kui dieetrit, aga võrreldes tavaliste eetritega on ta palju püsiv ning vee liiaga ning happe juuresolekul **atsetaal hüdrolüüsib** (laguneb vee toimel) suhteliselt kergesti tagasi **alkoholiks ning poolatsetaali**ks (atsetaali moodustumise pöördreaktsioon). Ka ketoonidest tekivad poolatsetaalid ning need, kuid mitte nii ladusasti.

Süsiniku oksüdatsiooniaste aldehüüdrühmas on +I. See näitab, et karbonüülühendid võivad nii redutseeruda kui ka oksüdeeruda. Redutseerumisel moodustuvad alkoholid. Alkoholide ettevaatliku oksüdeerimise teel on aga võimalik

valmistada aldehüüde või ketoone. Nimetus *aldehüüdid* ongi tuletatud ladinak-
sest terminist *alcohol dehydrogenatus*, mis tõlkes tähendab „alkohol, millelt on
sünnik ära võetud”

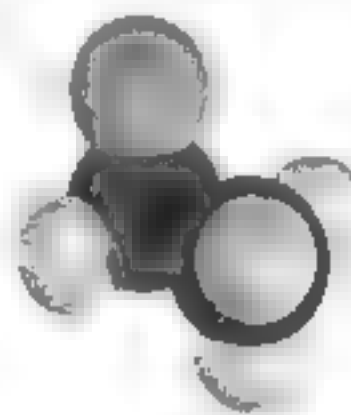


Aldehüüdid oksüdeeruvad kergesti. Nii moodustuvad karboksüülhapped. Ke-
toonid on oksüdeerimisele võrdlemisi vastupidavad, sest nende oksüdeerimise-
ks tuleb lõhkuda C—C side. Siis moodustub segu mitmesugustest oksüdeerimis-
produktidest.

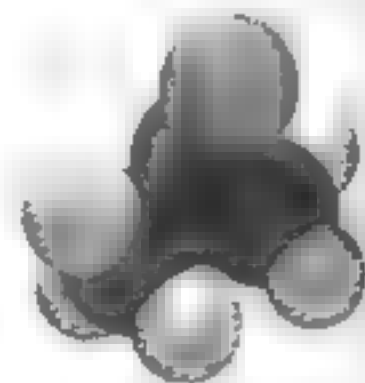
Võrreldavates reaktsioonides on aldehüüdid reaktsioonivõimelisemad, s.o. re-
ageerivad kiiremini kui ketoonid. Aldehüüdidest on omakorda kõige aktiivsem me-
tanaal. See on tingitud nende ainete molekulide ehitusest. Et reaktsioon toimiks
kergesti, peab ründav osake reaktsioonitsentrile ligi pääsema. Kui tsenter on var-
jatud molekuli teiste osade poolt, on ligipääs raskendatud ja reaktsioon aeglasem.
Mõnel juhul ei saagi toimuda. Vaatle alljärgnevat propanooni, etanaali ja metana-
ali molekulimudeleid ning võrdle nukleofiili lähenemise võimalusi elektrofiil-
tsentrile (karbonüülsele süsinikule). Arvesta, et nukleofiilne osake on samuti ru-
miline ning mõne nukleofiili molekul on õige suur.



metanaal
(formaldehüüd)



etanaal
(atseetaldehüüd)



propanoon
(atsetoon)

Teine asjaolu, millega peaksime arvestama, seisneb selles, et pärast liitumist
on tasandilisest sp^2 -süsinikust saanud tetraeedriline sp^3 -süsinik. Sidemetevahelise
nurgad on seega vähenenud 120° -lt 109° -ni ja süsinikuga seotud rühmad niivõ-
õksteisele lähemale surutud. Selline tõukumiste kasv (võrdle arutelu p. 2.1.) teeb
reaktsiooni seda vähem soodsaks, mida mahukamad rühmad asuvad vaadeldava
süsiniktsentri ümber. Pöördreaktsioon on igati soodsam, kuna rühmad paiknevad
üksteisest kaugemale.

Füüsikalised omadused.

Karbonüülrühm on polaarne molekuliosa, kuid vesiniksidemeid ise ta prakti-
iliselt ei moodusta. Seepärast on karbonüülühendi molekulide omavaheline vastastik-
toime nõrk ka vastastikmõju veega mõõduka tugevusega.

Enamik aldehüüde ja ketoone on suhteliselt kergesti lenduvad vedelikud, ma-
hukamad esindajad (metanaal, etanaal, propanoon) lahustuvad vees väga hästi, kuid
molekulaarühma pikenedes lahustuvus väheneb kiiresti.

Atsetaalid on vees praktiliselt lahustumatud, meeldiva lõhnaga vedelikud.

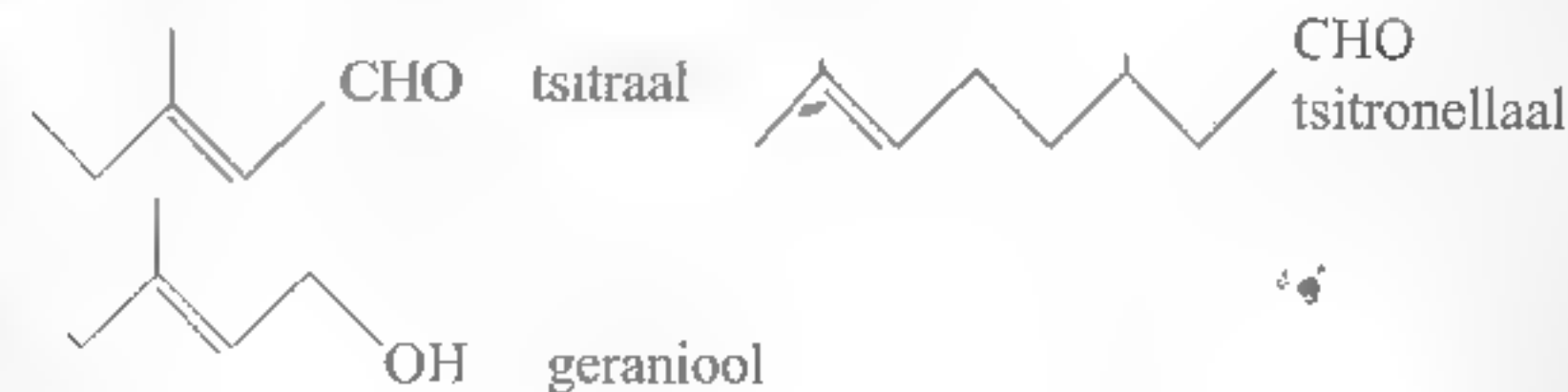
Füsioloogiline toime.

Aldehüüdid ja ketoonid on narkootilise mõjuga, kesknärvisüsteemi kahjustava
toimega. Limaskestadele toimivad ärritavalt. Aldehüüdid on üldiselt ketoonidest
tõhusamad. Sattudes nahale, tekitavad aldehüüdid põletikke, organismist eraldu-
vad ained aeglaselt.

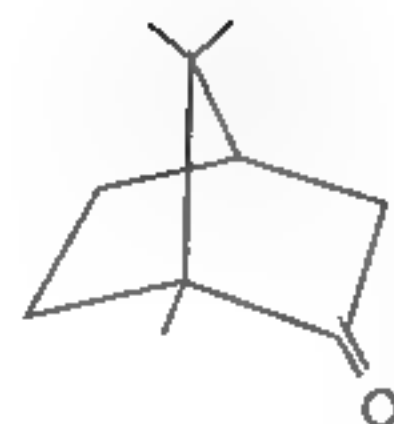
Kõige teistegi aineklasside puhul on küllastumata karbonüülühendid mürgise-
mõju küllastunud analoogidest. Eriti agressiivselt mõjuvad halogenoketoonid.
Mõned neist kasutatakse pisargaasipommides.

Väga väikesed karbonüülühendite kogused ei ole ohtlikud, mõnede esindajate
on meeldiv, mõnedel aga ebameeldiv. Nii või teisiti, väga paljude looduslike
ja ka toiduainete lõhnabuketi kujundamises osalevad aldehüüdid ja ketoonid.
Mõne analüüsiriistad, näiteks gaasikromatograaf, võimaldavad analüüsida toi-
du pinna lähedalt võetud õhku, niisiis aine „lõhna”. Käesolevaks ajaks on
tehtud mitu tuhat erinevat ainet toiduainete lõhnades. Juustu lõhnas võib
eristada 40–150 ainet, umbes 80 % nende massist karbonüülühendid, eeskätt etanaal, butanaal, propanoon ja 2-butanoon. Peale
juustu lõhnas olulised aminid. Ka kala ja kalasaaduste lõhna kujundavad
aminiid ja karbonüülühendid. Keedetud liha lõhnas sisalduvad lisaks eelmistele ka
terpeenid. Veini lõhna ja maitse kujundavad karbonüülühendid, atsetaalid,
aminiid ja terpeenid.

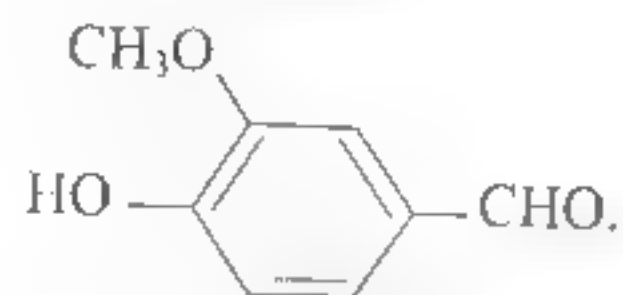
Paljudes „lillelõhnades” sisalduvad terpeensed (vt. p. 6.5.) aldehüüdid või
ketoonid.



Tugeva lõhnaga on kamper.



Kõigile on tuttav vanilliini lõhn



Ikka veel on vastamata parfümeeride suur küsimus: kuidas on seotud aine lõhn ja struktuur? On selge, et karbonüülrühm üksi aine lõhna ei määra. Tanapäraste teade, et lõhnareseptorid toimivad sarnaselt ensüümi aktiivtsentritega, aine molekuli seotakse üheaegselt mitme aatomi poolt. Enamgi veel, lõhnaained mõjutavad retseptoreid mitte üksnes funktsionaalrühmadega, vaid molekuli mõne suurema osaga kui tervikuga. Parfümeeriatööstus on eluliselt huvitatud selliste seoste kindlaksmääramisest, mis võimaldaks sünteesida etteantud lõhnaga aineid.

7.3. ALDEHÜÜDID JA KETOONID: ÜSINDAJAD

Metanaal ehk **formaldehüüd** HCHO on terava lõhnaga mürgine gaas, mis lahustub hästi vees ja orgaanilistes lahustites. Metanaali vesilahust nimetatakse *formaliiniks* ning seda kasutatakse desinfitseerimiseks. Seistes eraldub formaliinilahusest tahke oligomeer (vt. p. 6.4.) paraform. Kuumutamisel see laguneb tagasi formaldehüüdiks. Metanaali kalduvust polümeeruda kasutatakse polüformaldehüüdi valmistamiseks, millel on tehnilisi rakendusi. Formaldehüüdi kasutatakse ka mitmesuguste teiste polümeeride ja muude keemiatoodete valmistamisel.

Etanaal ehk **atseetaldehüüd** CH_3CHO on toatemperatuuril keev vedelik. Atseetaldehüüd leiab samuti kasutamist keemiatööstuses. Etanaal moodustub organismis etanooli oksüdeerimise tulemusena. Etanaal oksüdeerub kull edasi etanohappeks, kuid see protsess on aeglasem kui etanaali moodustumine. Kuna etanaal on ise õige mürgine ja lisaks sellele moodustab mõnede organismis leiduvate ainetega (nt. katehhoolamiinidega) väga mürgiseid saadusi, on tema osa alkohoolsetes jookides ja joobe järgnevatel ebameeldivatel aistingutel üsna oluline.

Propenaal ehk **akroleiin** $\text{CH}_2=\text{CHCHO}$ on kergesti lenduv vedelik, tugev lammitor (silmi ja nina ärritav, pisaratevoolu esilekutsuv aine). Keemiatööstuses kasutatakse vahesaadus, kodus tekib rasva pannil kõrvetades. Rasvade koostises propenaali molekul jääb dehüdraatub akroleiiniks. Kuna akroleiin on tõsiselt mürgine, tuleks hoiduda rasva kõrvetamisest ning kõrbenud rasva tarvitamisest.

Propanoon ehk **atsetoon** CH_3COCH_3 on väga hea, laialdaselt kasutatav lahusti. Etanohoolaki vedelik koosneb peamiselt atsetoonist. Ettevaatust, ka atsetoon on tuleohtu!

ÜLESANDED

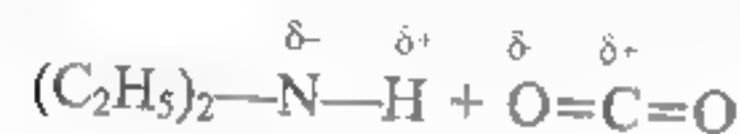
- Võrdle C_1 - C_3 alkoholide ja karbonüülühendite füüsikalisi omadusi. Millest on erinevused tingitud? Millistest alkoholidest saadakse aldehüüde, millistest ketoone? Too konkreetseid näiteid.
- Anna süstemaatilised nimetused tsitraalile, tsitronellaalile ja geranioolile.
- Kirjuta struktuurivalemid: 1-kloro-2-heptanoon, 2-hüdroksüpentanaal, 2-metüülsükloheksanoon.
- Kirjuta a) propaani reaktsioon metanooliga ja metanooli liiaga; b) propaani reaktsioon väävelvesinikuga (vääveltsenter on tugev nukleofiil); c) atsetooni reaktsioon etanooli liiaga; d) atsetooni reaktsioon 1,3-propaandiooliga (tekib tsüklikuline atsetaal).
- Olulise juba omandanud oskuse opereerida elektrofiilsus- ja nukleofiilsustsentriidiga. See võimaldab Sul tegeleda ka selliste reaktsioonidega, mida Sa varem pole tundma õppinud. On vaid tarvis veidi julgust.

7

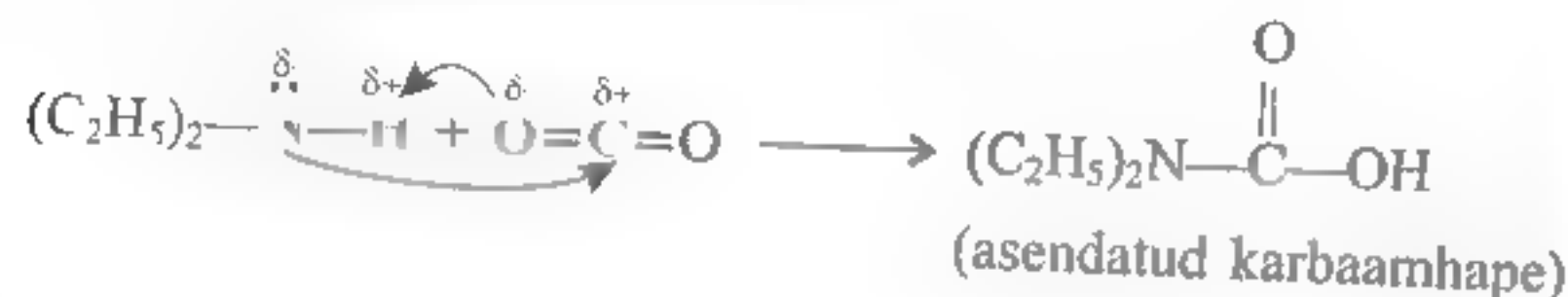
NÄITEKS



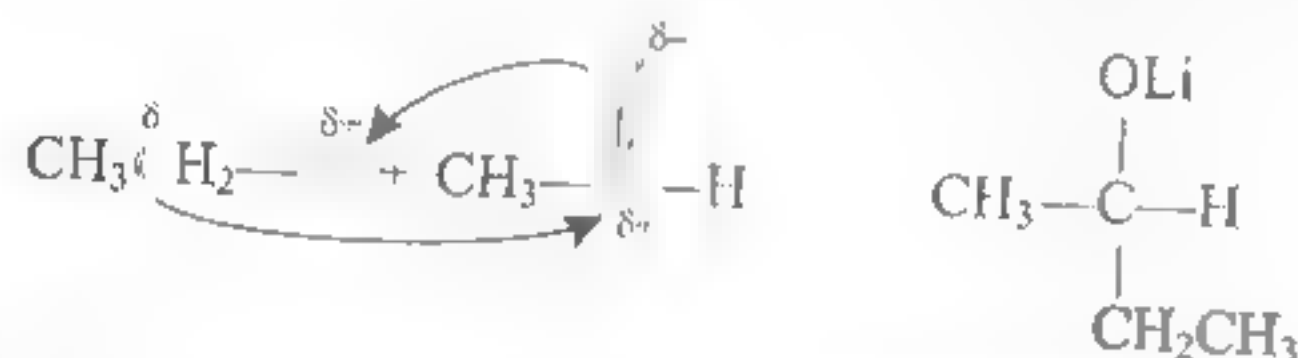
Kirjutame struktuurid lahti ning arvestades elementide elektronegatiivsusi, me elektrofiilsus- ja nukleofiilsustsentreid:



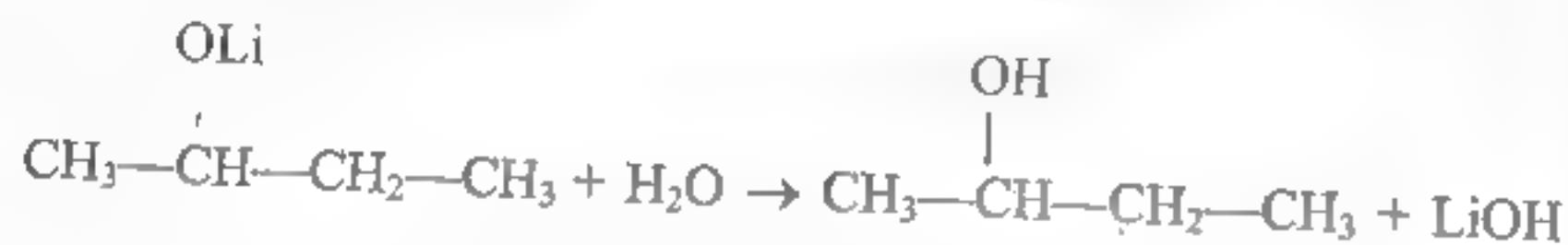
Edasi võime toimida üpris formaalselt:



Toimime samal viisil (NB: metallid on süsinikust elektropositiivsemad!).



See on alkoholaat! Vee või happega lagundamisel saame alkoholaadist alkohol



- Nüüd tee ise:
- C. $CH_3Li + CH_3COCH_3 \rightarrow ?$
 D. $CH_3CH_2CH_2CH_2Li + CH_3OH \rightarrow ?$
 E. $CH_3CH_2COCH_3 + C_2H_5SH \rightarrow ?$
 F. $(CH_3CH_2)_3Al + CH_3CH=CH_2 \rightarrow ?$

KARBONÜÜLÜHENDID

HÜDROKSÜKARBONÜÜLÜHENDID

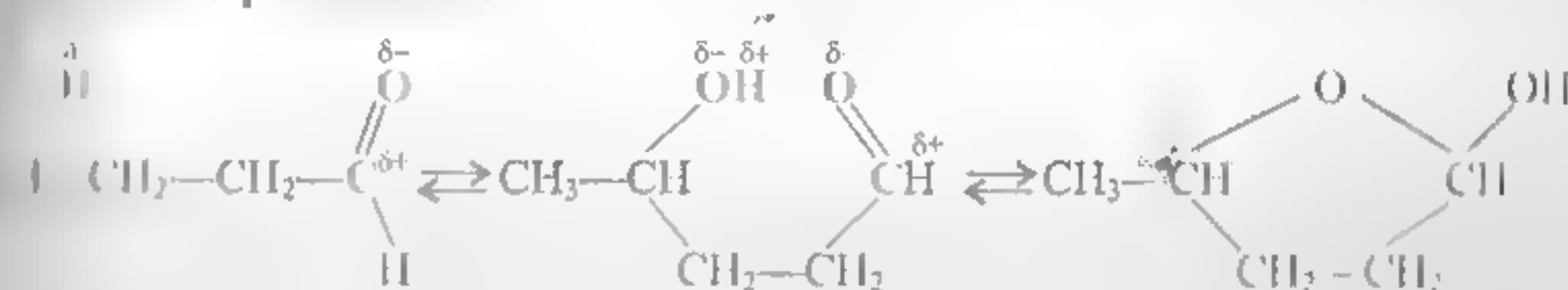
hüüdi või ketooni süsivesinikahelas võib vesinikke asendada mitmesuguste funktsioonirühmadega – halogeeni aatomitega, hüdroksüülrühmadega, aminorühmadega jne. Siis on tegemist mitmefunktsiooniliste ühenditega. Mitmefunktsiooniliste ühendite kohta me mitte üksnes karbonüülühendite juures. On olemas ka ainoalkohole, aminoalkohole, halogenoamiine jne. Sellistel ainetel on kõigi funktsioonirühmade poolt põhjustatud omadused. Me võime neid liigitada ühe või mitme klassi alla vastavalt sellele, mida me parajasti esile tuua tahame.

Kui hüdroksüülrühma käsitletakse asendusrühmana, on tema tunnuseks eesliitmine *-ol*. Kui karbonüülühendi molekulis sisaldub hüdroksüülrühm, on tegemist hüdroksüülrühmadega või hüdroksüketooniga. Hüdroksüülrühmi võib olla ka mitu. Selline ühend kuulub polühüdroksüülrühmadega ühendite hulka. Viimased on üsna haruldased, kuid laialt levinud ning nendega tegeleme veidi pikemalt.

Üldisemalt vaadeldes on hüdroksüülrühmad kas aldehüüdid või ketoonid. Nad nendele iseloomulike keemiliste omadustega. Nad redutseeruvad ja oksidatakse nagu karbonüülühendid kunagi, samuti annavad nad kõiki karbonüülühendite iseloomulikke ühinemisreaktsioone. Neid reaktsioone käsitletseme lähemalt järgnevas õppetükis.

Peale selle on hüdroksüülrühmad ka alkoholid. Tänu hüdroksüülrühmale on need lahustuvad nad väga hästi vees. Nad moodustavad alkoholaate, mis võivad dehüdraatuda küllastumatusse tekkimisega nagu tavalised alkoholid.

Üks hõlmav karbonüülühendite eriparaks on karbonüülühendi ja hüdroksüülrühma vaheline reageerimine. Äsja õppisime, et alkoholi ja karbonüülühendi liitumisel moodustub poolatsetaal. Hüdroksüülrühma korral tekib kütisise poolatsetaal.



Molekulisene poolatsetaal on tsükiline ühend. Selline ühend võib tekkida hul, kui molekul saab võtta sellise konformatsiooni (vt. p. 2.1.), mille korral geerimiseks võimalised rühmad puutuvad kokku. See on energeetiliselt kasu soodsam siis, kui moodustub viie- või kuuelüliline tsükkel. Praeguse näite korral tekib viielüliline tsükkel. Molekuliseseid reaktsioone on teisi. Kui molekulisene reaktsioon on üldse võimalik, on ta soodsam ning toimub palju kiiremini sarnane reaktsioon molekulide vahel. Sel põhjusel ei moodusta hüdroksükarbonüülühendite molekulid poolatsetaale omavahel paarti, vaid molekulisese poolatsetaali moodustumine, kui molekul ei chutus seda võimaldab.

Hüdroksükarbonüülühendi iseloomulik omadus on molekulisese poolatsetaali moodustumine, kui molekul ei chutus seda võimaldab.

Polühüdroksükarbonüülühendite olulisim osa kuulub sahhariidide hulka. **Sahhariidid** ehk **süsivesikud** on orgaaniliste ühendite kõige levinum klass. 70 % eluslooduses esinevast süsinikust on sahhariidide koostises. Sahhariidide hülka kuuluvad sellised igapäevaselt tuntud ja elutähtsad ained nagu suhkrud, tärklis, tselluloos jt.

Nimetuse **süsivesikud** andis Tartu Ülikooli professor Carl Schmidt 1844. aastal leidis, et nende ainete üldvalem on väljendatav kujul $C_n(H_2O)_m$ ning seepärast võiks neid vaadelda kui süsiniku ühendeid veega – süsiniku hüdraate (skk.k. *hydrate*). C. Schmidt poolt antud nimetus levis kiiresti kõigis keeltes tõlkelahuna (ingl. k. *carbohydrates*, vn. k. углеводы jne.). Hiljem leiti, et selle aineklassi kuulub ühendeid, mille üldvalem on teistsugune ning seepärast eeldatakse tänapäeval nimetust **sahhariidid**, mis tuleneb kreekakeelsest suhkru nimest. Suhkrud on siiski vaid teatud osa sahhariididest. Enamik suhkruid on magusad, kuid mitte kõik sahhariidid ei ole seda.

Sahharidide hulka kuuluvad **monosahhariidid** ehk lihtsuhkrud (glükoos, fruktoos, riboos jt.). Monosahhariidide molekulid võivad omavahel ühineda ning moodustuvad **oligosahhariidid** ehk lihtsuhkrud (laktoos, sahharoos ehk hane suhkur jt.) või kõrgmolekulaarsed süsivesikud **polüsahhariidid** (tärklised, tselluloos jt.).

Enamik sahharide (süsivesikuid) koosneb tõepoolest süsinikust, vesinikust ja hapnikust, kuid nende hulka kuulub ka aineid, mis sisaldavad veel lämmastikku (näiteks putukate väliskesta ehitusaine kitiin), väävli, fosforit jt. elemente. Peale selle võivad sahhariidid looduses esineda ühenduses valkude, lipiidide (rasvad) ja teiste ainetega. Mere käsitleme vaid sahharidide kõige tähtsamaid esindajaid.

MONOSAHHARIIDID

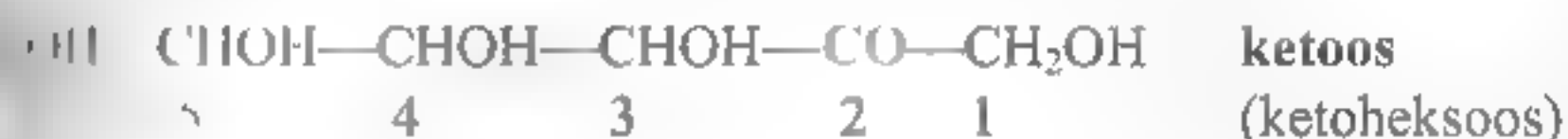
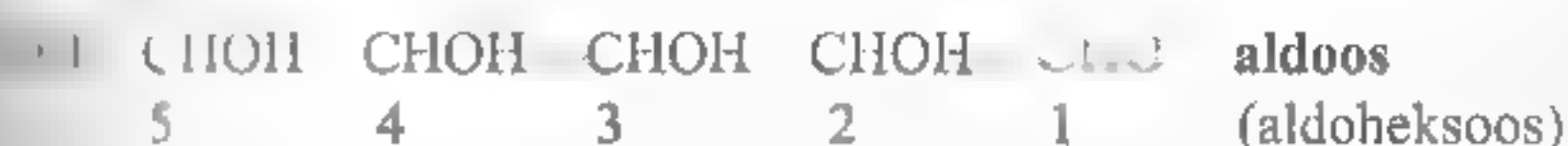
Monosahhariidi molekulis on üks karbonüülrühm ja mitu hüdroksüülrühma. Süsi-ahel on tavaliselt hargnemata. Sahhariidi nimetuse tunnus on lõpp -oos, mida kasutatakse võrdlemisi vabalt. Nii võib monosahhariide nimetada *monoosideks*.

Enige tavalisemate looduslike monosahhariidide ahelas on viis või kuus süsi-ahelat. Neid nimetatakse vastavalt *pentoosideks* või *heksoosideks*.

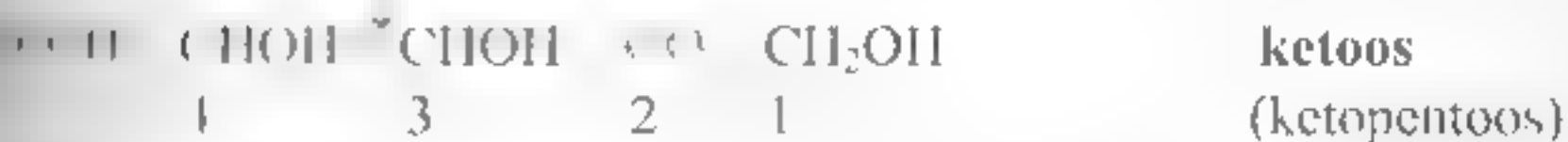
Aldehüüdrühmaga monosahhariidi nimetatakse *aldoosiks* ja ketorühma korral vastavalt *ketoosiks*.

Siin näeme välja nii:

aldooosid



aldopentoosid



Süsinikahela nummerdamine käib nii nagu aldehüüdide ja ketoonide puhul. Esimene süsinik kannab ka sahhariidi aldehüüdrühma süsinik numbrit 1. Reeglina asub teine süsinik teise süsiniku juures. Näeme, et tavalised heksoosid on viieahelased alkoholid, pentoosid on neljahüdroksüülised.

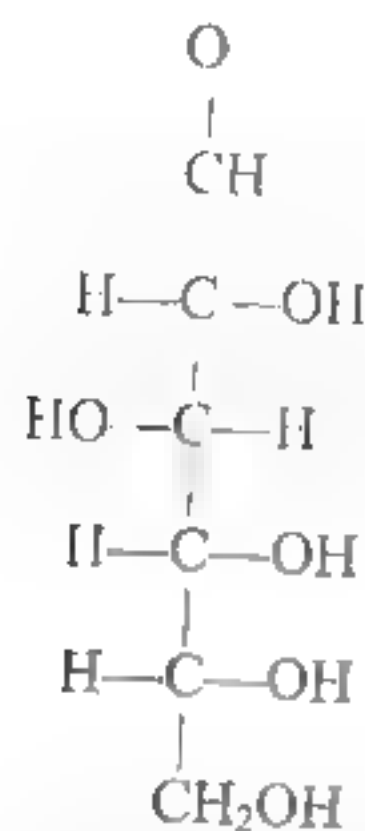
Siin näeme nimetust, mis skeemist tulenevad, on siiski vaid üldnimetused. Igaühel neist on mitu isomeere, mis kannavad eri nimetusi. Kuidas on võimalik selliste isomeeride olemasolu? See selgub monosahharidide struktuuri lähemal vaatlusel.

Enim tuntud on Emil Fischer, keda nimetatakse ka süsivesikute keemia isaks. XIX saj. lõpul kasutusele teatud laadi struktuurivalemid, nimetatud

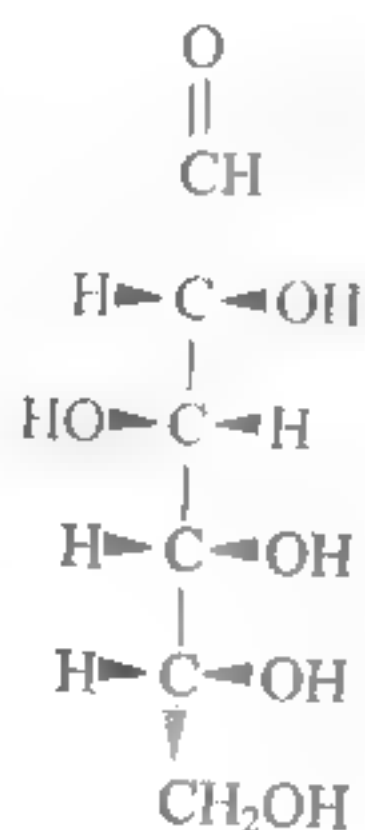
8

Fischeri projektsioonid Fischeri projektsioonide kasutamisel tuleb kinni pidada teatud mängureeglitest. Süsinikahel kujutatakse tavaliselt vertikaalsena ja soovitud tavaliselt nii, et karbonüülrühm on ülal. Projektsiooni võime liigutada ainult paberisandil, seejuures ei tohi seda keerata „külili“, s.t. 90° võrra. Paberi tasandil „peapeale“ pööramine, s.t. 180° võrra, on lubatav, sest siis projektsioon ei valet.

Kui oleme kindlad, et Fischeri projektsioon on tehtud õigesti, võime sellest välja lugeda palju olulist molekuli ehituse kohta. Esiteks, horisontaalselt kujutatud rühmad asuvad ruumis joonise tasandist eespool, vertikaalil paiknevad süsinikurühmad aga joonise tasandil või sellest tagapool, sest süsinikud on ju tetraeedrilised.



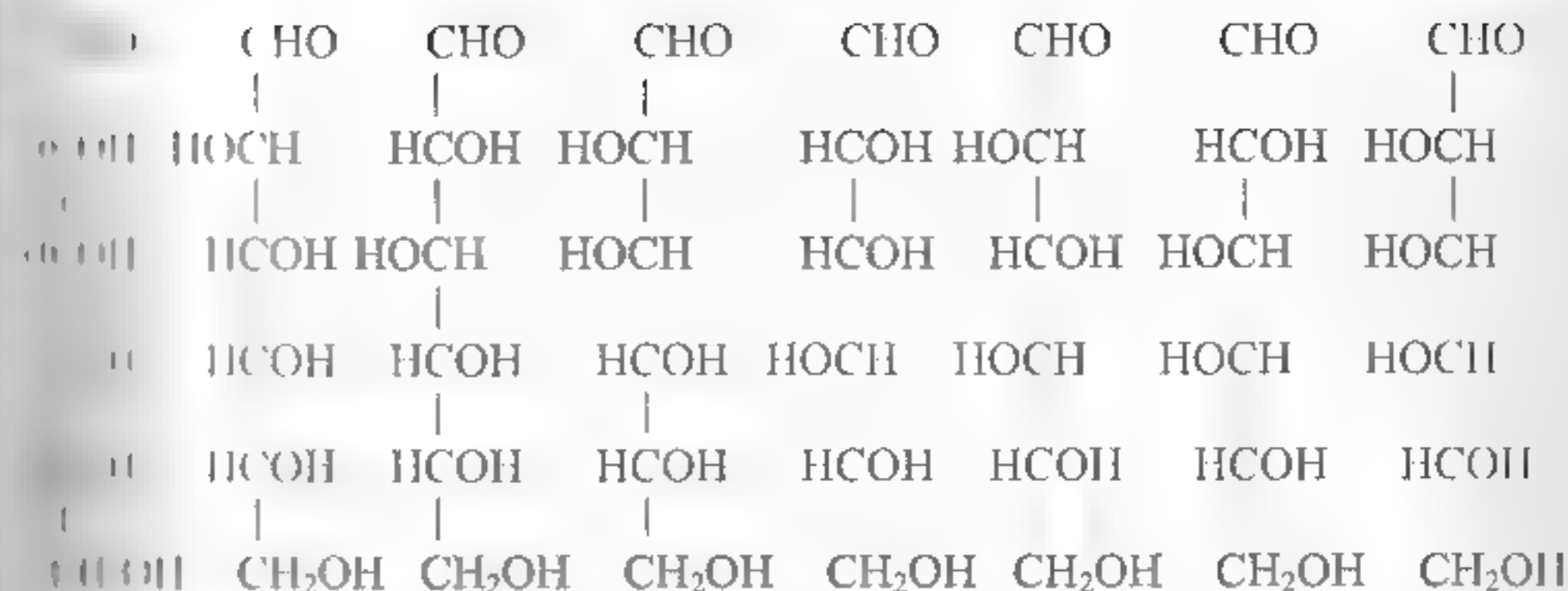
Fischeri projektsioon



ligikaudne ruumiline kujutis

Edasi ilmneb, et neil süsinikel, millel on neli erinevat asendajat, on kindel kuju: hüdroksüülrühm paikneb kas paremal või vasakul pool vertikaalset süsinikahela kujutist. Viimast asjaolu tuleb võtta taie tõsidusega. Fischeri projektsioon kirjeldab sel viisil ja väga kergesti loetavalt asendajate järjekorda süsiniku aatomite ümber (teaduslikus keeles konfiguratsiooni). Siinkohal võime kokku leppida, et räägime süsiniku aatomi **parempoolsest kujust**, kui hüdroksüülrühm on projektsioonis paremale pööratud ja **vasakpoolsest kujust**, kui hüdroksüülrühm on vasakul pool vertikaalahelat.

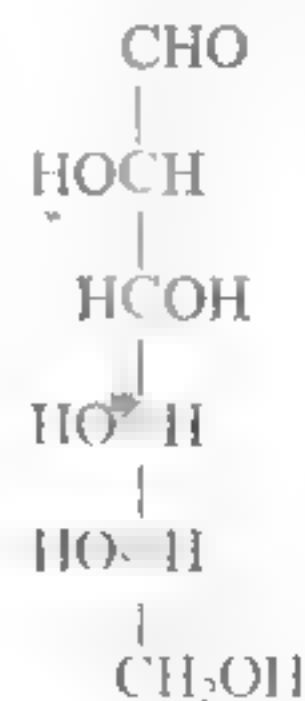
Aldoheksoosi molekulis on neli sellist süsiniku aatomit. Kombineerides need aatomid parempoolseid ja vasakpoolseid kujusid saame aldoheksoosidele kaheksa isomeeri, mis kõik erinevad üksteisest omaduste poolest ja kannavad eri nimetusi (loomulikult ei tarvitse neid pähe õppida):



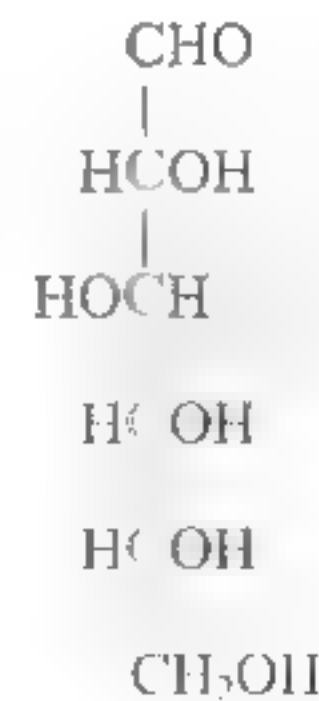
D-altroos D-glükoos D-mannoos D-guloos D-idoos D-galaktoos D-taloos

aldopentoosi molekulis on kolm erist süsiniku aatomit ja aldopentoose on kolm sellist isomeeri, ketohexsoose samuti neli ja ketopentoose kaks. Tegelikult loetletud isomeeride arvud korrutada veel kahega, sest igaühel neist on kaks vormi, mis kull kannavad ühesugust nime, kuid erinevad teatud omaduste poolest. Need on **D-vorm** ja **L-vorm**.

Vaatleme näiteks glükoosi eri vorme:



L-glükoos



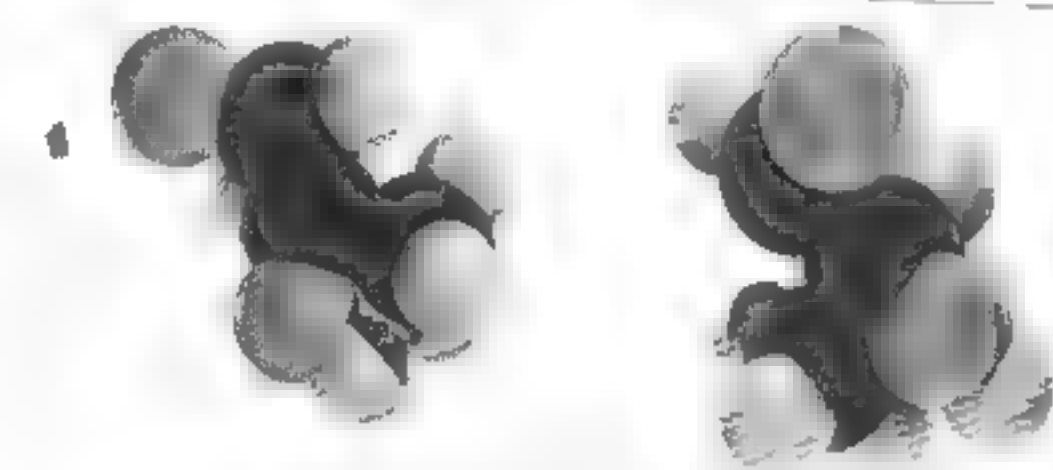
D-glükoos

Siis näeme, et need molekulid on justnagu üksteise peegelpildid (vaata süsinike ümber), kuid siiski erinevad struktuurid, sest liigutades projektsioone tasapinnas saame neid ühitada. Kuna projektsioon on kahemõõtmeline, siis me ei tohi unustada sellest kahemõõtmelisest ruumist. Pöörates ühe projektsiooni ümber, saame teise peegelsarnase, kuid niiviisi oleme käinud vahepeal kolmemõõtmelises ruumis, mille mängureeglite järgi tähendaks molekuli struktuuri lõhkumist.

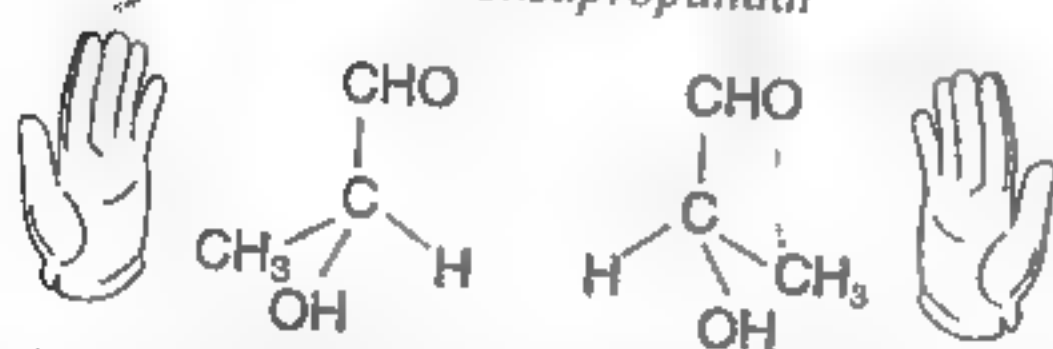
Niisiis on meil tegemist monosahhariidi (antud juhul glükoosi) eri vormidega. Nimetame ühte neist parempoolseks, sest ka teaduslik tähis D tuleb ladina sõnast *dexter* (parempoolne) ja teist vasakpoolseks (L tuleb sõnast *laevus* – vasakpoolne).

Looduses esinevad valdavalt ainult parempoolsed, D-rea sahharidid. D- ja L-rea ühendite erinevus tuleb eriti hästi ilmsiks suhetes elusorganismidega. Evolutsioon on valinud D-rea sahharidid ja elusorganismides töötavad ensüümid „tunnevad ära“ vaid D-vorme. L-vorme nad ei lammuta, seega organismid ei omasta L-rea sahharide. L-rea sahharide on võimalik loodusest leida ja ka laboris valmistada (kui hind probleemiks ei ole), kuid nad ei ole meile toiduameteks, jäädes lihtsalt seedimata.

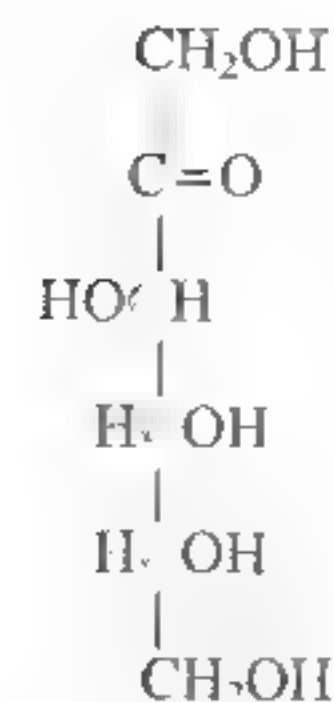
Paljude ühendite vasakpoolsus ja parempoolsus on üldine loodusnähtus, mis esineb ka molekulidest kõrgemal tasandil. Seda nimetatakse **käelisuseks** ehk teaduslikult **kiraalsuseks**. Objektide, sealhulgas molekulide käelisus tuleb ilmsiks eriti siis, kui nad on mingis suhtes teisekäelise objektiga (molekuliga), näiteks eespool mainitud kiraalne sahharid kiraalse ensüümiga (ensüümitsentrid on enamasti kiraalsed). Lihtne näide igapäevaelust on seotud kinnastega. Kindad ja käed on ilmselgelt käelised (kiraalsed): parema käe kinnas läheb paremasse kätte, aga kui me just kinnast rikkuda ei taha, vasakusse kätte see ei lähe. Kindakarp ilmselt ei ole käeline. Sinna võime suvaliselt sisse panna nii vasaku kui ka parema käe kindaid, kusjuures miski ei erista ühe või teise käe kinnast seni, kuni kellelegi ei tule pähe konstrueerida kindakarpe eraldi parema ja vasaku käe kinnaste jaoks.



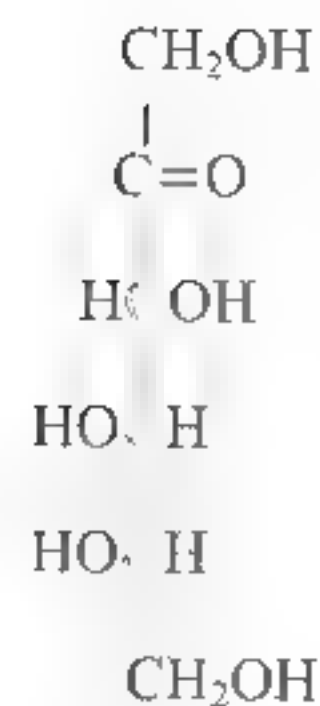
2-hüdroksüpropanaal



Fischeri projektsioonist loeme välja, millisesse ritta üks või teine monosahharid kuulub. Kui ahelas viimase kiraalse süsiniku kujud on parempoolne, on tegemist D-rea suhkruga, kui vasakpoolne, kuulub ühend L-ritta.

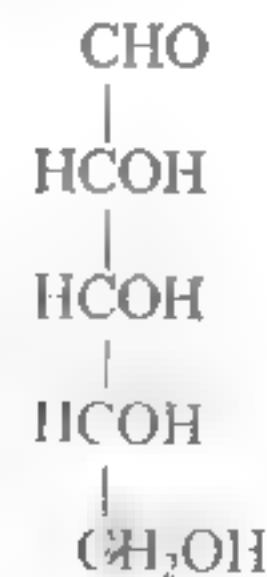


D-fruktoos

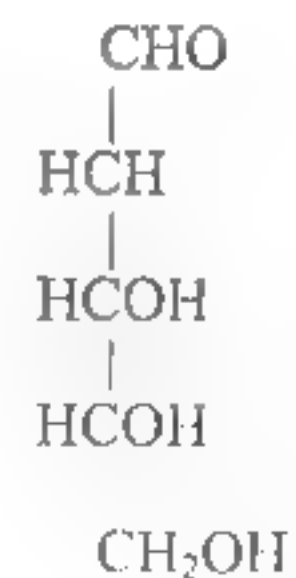


L-fruktoos

Monosahhariide on väga palju, nagu nägime eespool. Meie jaoks on ehk kõige olulisemad **D-glükoos** ja **D-fruktoos**, mille struktuuri oleme juba uurinud (mõlema süsiniku kujud on vasakpoolne!) ja lisaks veel **D-riboos** ja **D-desoksüriboos**, millega oled juba tuttav bioloogiakursusest (nukleiinhapete koostisse kuuluvad ained).



D-riboos



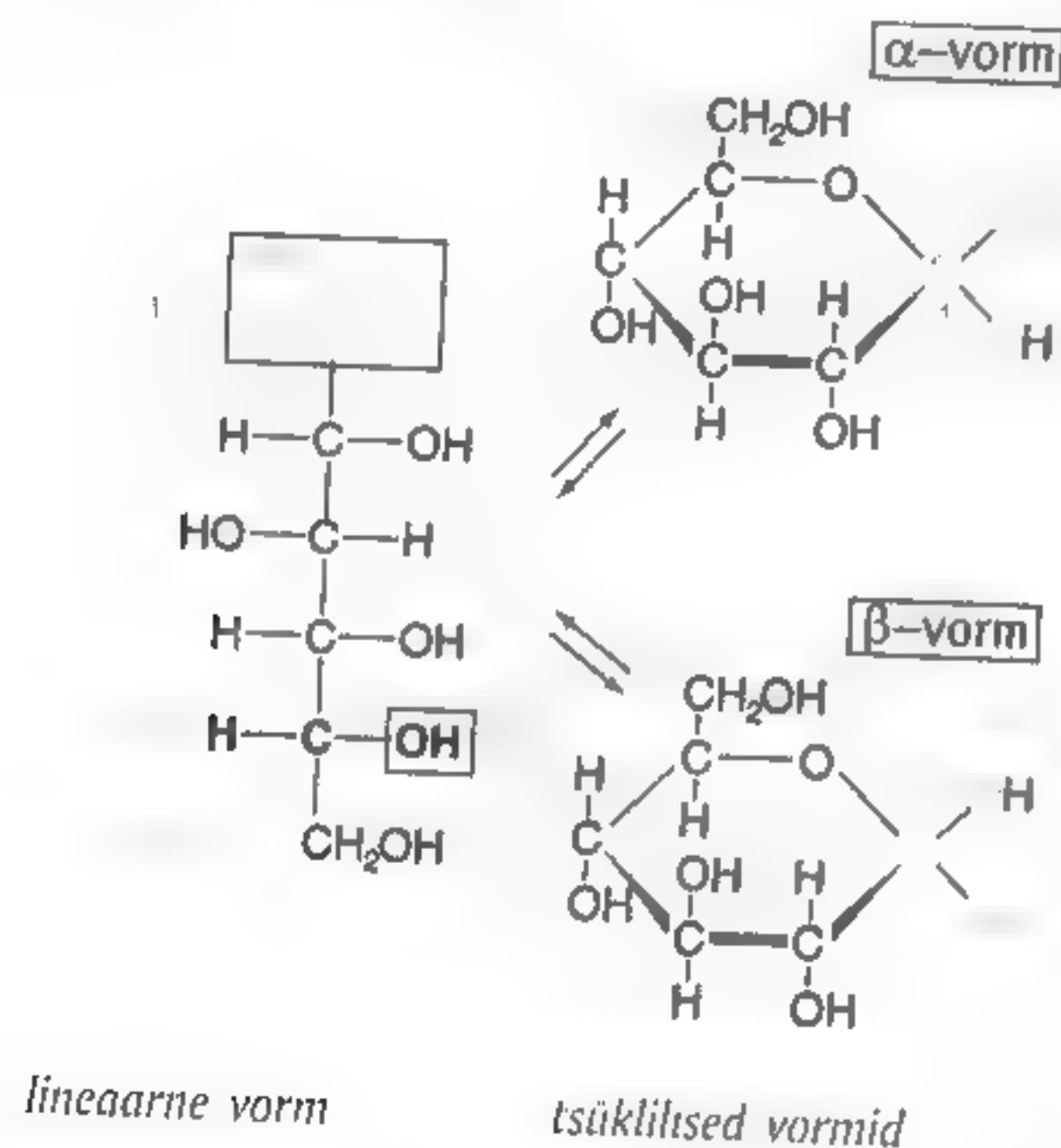
D-desoksüriboos

Kõik nimetatud monosahhariidid on looduses üpris levinud. Nagu hiljem näeme, esinevad fruktoos ja eriti glükoos põhiliselt mitmesuguste ühendite koostises, kuid ka vabal kujul leidub neid kõigis organismides. Rohkesti on neid puuviljades, aga ka vanemad rahvapärased nimetused viinamarjasuhkur (glükoos) ning puusuhkur (fruktoos).

Monosahhariidide keemilised omadused võid lihtsalt ja üsna suure kindlusega ennustada alkeholide ja karbonüülühendite kohta õpitust. Peatume siinkohal vaid mõne näite poolatsetaali moodustumisel.

8

Nagu eespool öeldud, on hüdroksükarbonüülühenditel kalduvus moodustada tsüklilisi, molekulisisesid poolatsetaale. Vaatleme seda nüüd D-glükoosi näol. Tavaliselt moodustub kuuelüliline tsükel



Toodud skeemi tähelepanelikul vaatlusel leiad, et hüdroksüülrühm ja eriti hüdroksüülrühm võivad enne ühinemist pöörata ennast eri asenditesse ja tulemuseks saadakse poolatsetaali kaks erinevat isomeeri. Ülemisel isomeeril asub poolatsetaali hüdroksüülrühm (see, mis moodustus karbonüülsest hapnikust) allpool tsükli tasandist ehk täpsemalt, vastaspoolel viimase (kuuenda) süsiniku rühmaga. Seda nimetatakse **α-vormiks** (α-D-glükoos). Alumisel kujutisel on poolatsetaali hüdroksüülrühm ülalpool tsükli ehk samal poolel viimase süsinikuga. See on **β-vorm** (β-D-glükoos). Pane tähele, et need vormid erinevad esimese süsiniku (kardinalhüdroksüülrühmast pärit süsiniku) kuju poolest. Esimese süsiniku aatomi kuju on α- ja β-isomeerides vastassuunalised. Sellisel viisil moodustavad tsüklilisi vorme (molekulisisesid poolatsetaale) kõik monosahhariidid.

Lahuses on tsüklilised vormid omavahel tasakaalus. Erinevatel sahharididel on eri vormide osakaalud erinevad, kuid kuuelülilise tsükli korral on β-vorm eelistatum (energeetiliselt mõttes soodsam). Puhas kristalne glükoos võib olla kas α- või β-vormi (olenevalt kristalliseerimise viisist), kuid vesilahuses moodustub tasakaalus segu, mis sisaldab 64 % β-vormi ja 36 % α-vormi. Peale selle on lahuses ka väike hulk lineaarset ehk lahtise ahelaga vormi, s.o. tsükliiseerumata glükoosi. Kõiki glükoosi reaktsioonides, mis toimuvad karbonüülrühma kaudu, näiteks oksidatsioon, lämmastikuühenditega liitumine jpt., reageerib ainult lineaarvorm, et li tekke ja lagunemise tasakaal nihkub väga kiiresti. Hoolimata sellest, et lahtise ahelaga on üliväike osa kogu ainemassist, moodustub äärmiselt vähe reageerinud lineaarvormi molekulide asemele kogu aeg uusi osakesi, kuni kogu lahuses oleva glükoosi on reageerinud.

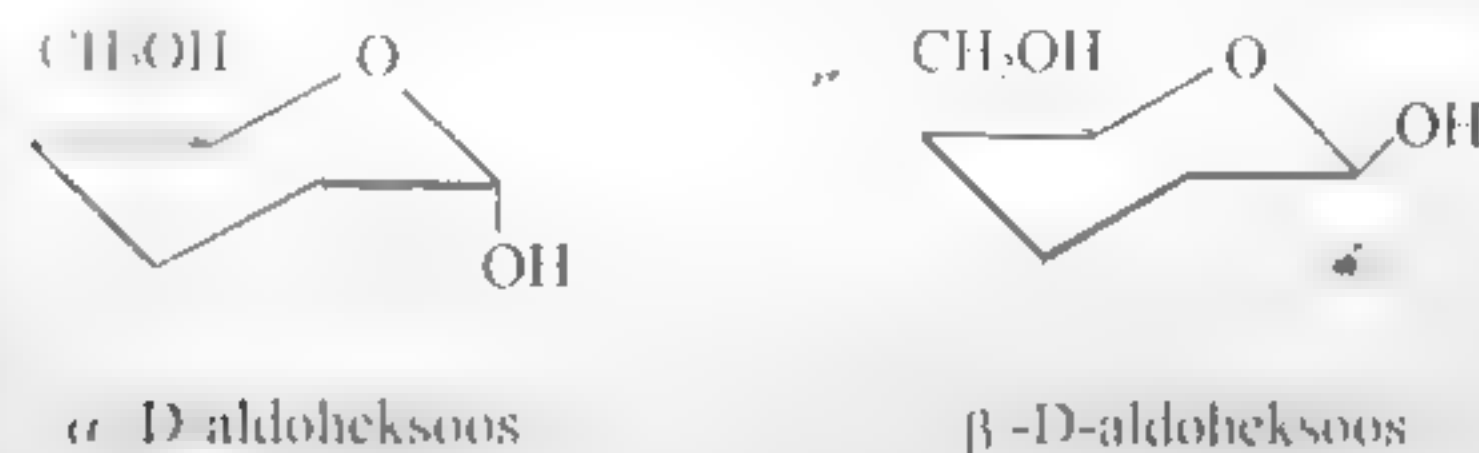
Eespool kujutatud tsükliliste vormide struktuurivalemid on tinglikud. Me võime need veelgi lihtsustada, muutes neid ülevaatlikumaks ja mugavamaks. Näiteks



Ent me ei tarvitse rõhutada, et tegemist on just glükoosi või riboosiga, võime neid kirjalikult märkida nii:

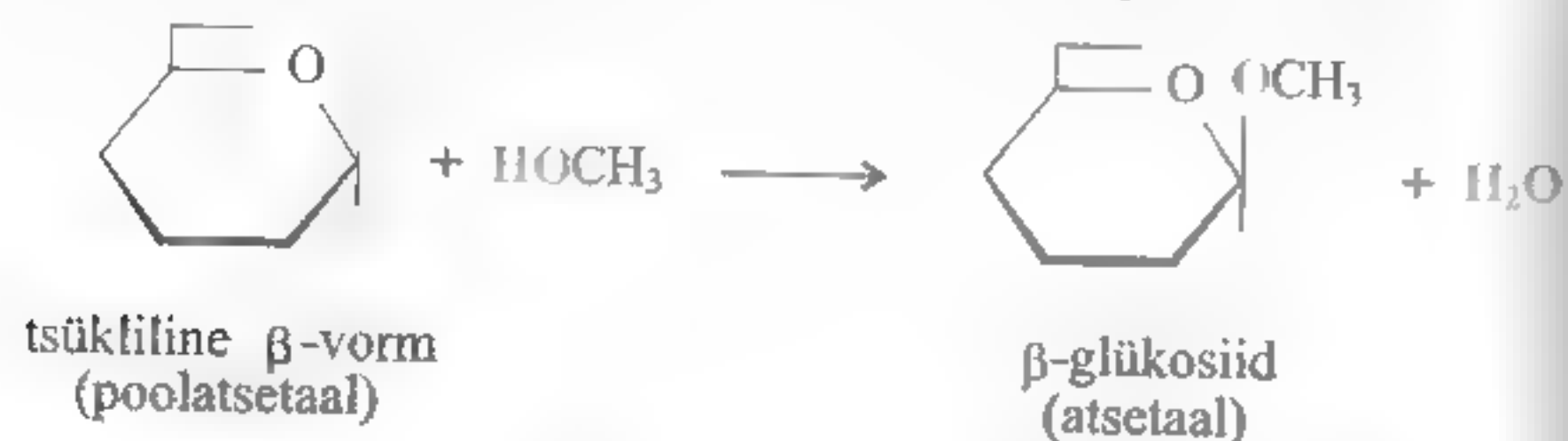


Sellel kirjutusviisil osutub kasulikuks mitmesuguste oligo- ja polüsahhariidide puhul. Ometi ei tohi me unustada, et see kujutis on pelgalt sümbol ega kajastab tegelikult ruumilist ehitust. Meenutame, et tsükli moodustavad tetraedrilised süsinikuaatomid, seepärast näeb tsükel välja pigem sellisena (vrd. p. 2.2.):



Viimastes, isegi väga üldistatud tsükliliste vormide sümbolites on säilinud poolatsetaali hüdroksüülrühm. Seda mitte ainult α - või β -vormi eristamiseks, ka seepärast, et poolatsetaali hüdroksüülrühm on palju reageerimisvõimelisem teised hüdroksüülrühmad sahhariidi molekulis.

Nii nagu kõik poolatsetaalid, reageerivad ka sahhariididest saadud poolatsetaalid (tsüklilised vormid) alkoholidega, moodustades kergesti atsetaale.



Sahhariidide korral nimetatakse selliseid atsetaale **glükosiidideks**. Niisiis glükosüdid üks atsetaalide alaliike. Atsetaalid omakorda kuuluvad eetrite hulka.



Di- ja polüsahhariidid on üksiti glükosiidid. Glükosiidid on atsetaalid, kuid kõik atsetaalid pole glükosiidid. Samuti kuuluvad atsetaalid eetrite hulka, kuid kõik eetrid pole atsetaalid.

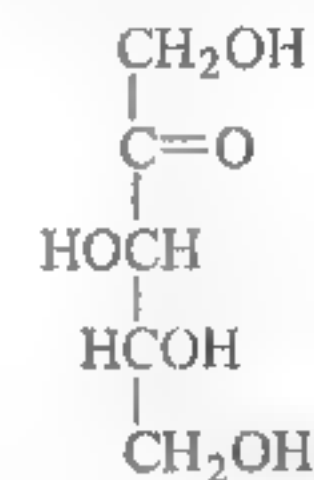
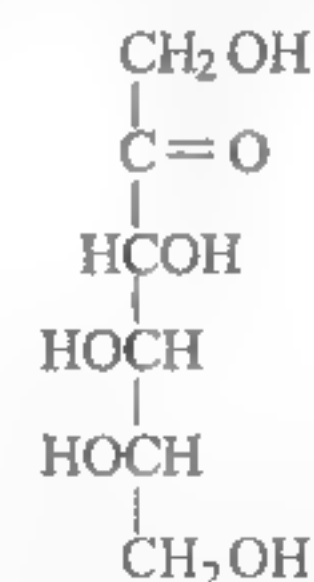
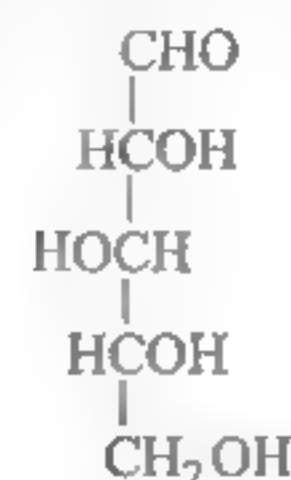
Meenutame, et atsetaalid on eetritest vähem püsivad. Nad moodustuvad hapet kui katalüsaatorite manulusel ja seepärast ka hüdrolüüsuvad hapete toimel (põrreaktsioon!). Sama jätame meelde glükosiidide puhuks. Leeliste toime suhtes atsetaalid, seega ka glükosiidid püsivad.

ÜLESANDED

Proovi sõnastada lühidalt, mis on monosahhariidid.

Mida näitab Fischeri projektsioon ja kuidas tuleb teda kasutada?

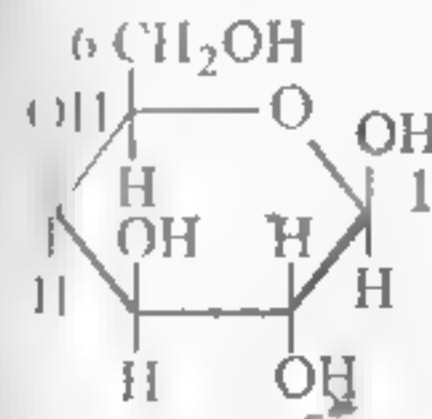
Analüüsi järgmisi kujutisi Fischeri projektsioonis. Millisesse monosahhariidide alapaatusse kuulub, millise vormiga (D või L) on tegemist, milline oleks selle aine süstemaatiline nimetus (kiraalsete süsinike kujusid tähistamata)?



Lee desoksüriboosist viielülilised tsüklilised vormid.

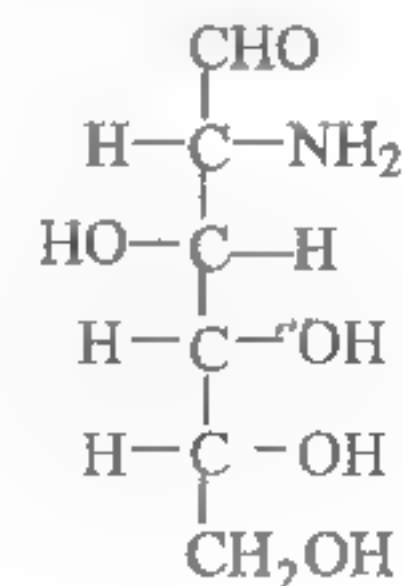
Lee fruktoosist viielüliline ja kuuelüliline vorm (ükskõik, kas α - või β -vormid, kuid nimeta, millise joonistasid).

Nimeta, millise sahhariidiga on tegemist!

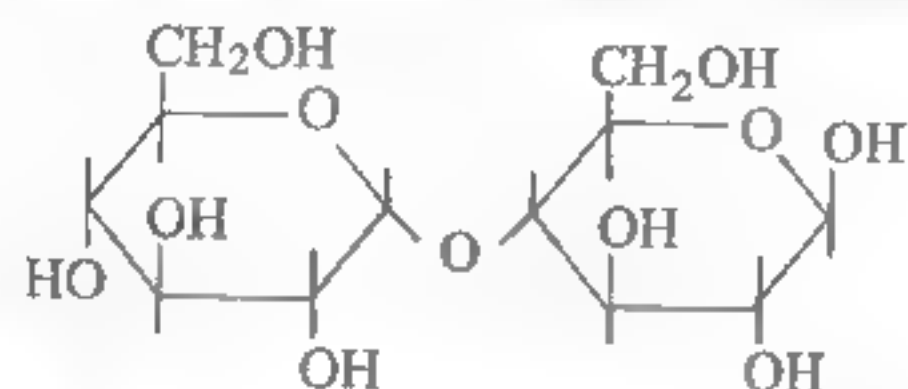


Ava tsükkel, st moodusta ahelvorm ja vaata tekstist järele. Pane tähele, et rühmad, mis Fischeri projektsioonis on paremal, asuvad tsüklilise vormi kujutises tsükli tasandist allpool.

Kitiin on ehitatud peamiselt järgmisest aminosuhkrust. Millisele tuntud monosahhariidile vastab see ühend?



8. Kirjuta glükoosi oksüdeerumise võrrand, kus oksüdeerub vaid aldehüüd. Nimeta ühend, mis moodustub riboosi redutseerumisel.
9. Kirjuta glükosiidi (atsetaali) moodustumise reaktsioon β -D-glükoosist ja propanoolist.
10. Millised ained moodustuvad sellise glükosiidi hüdrolüüsil?

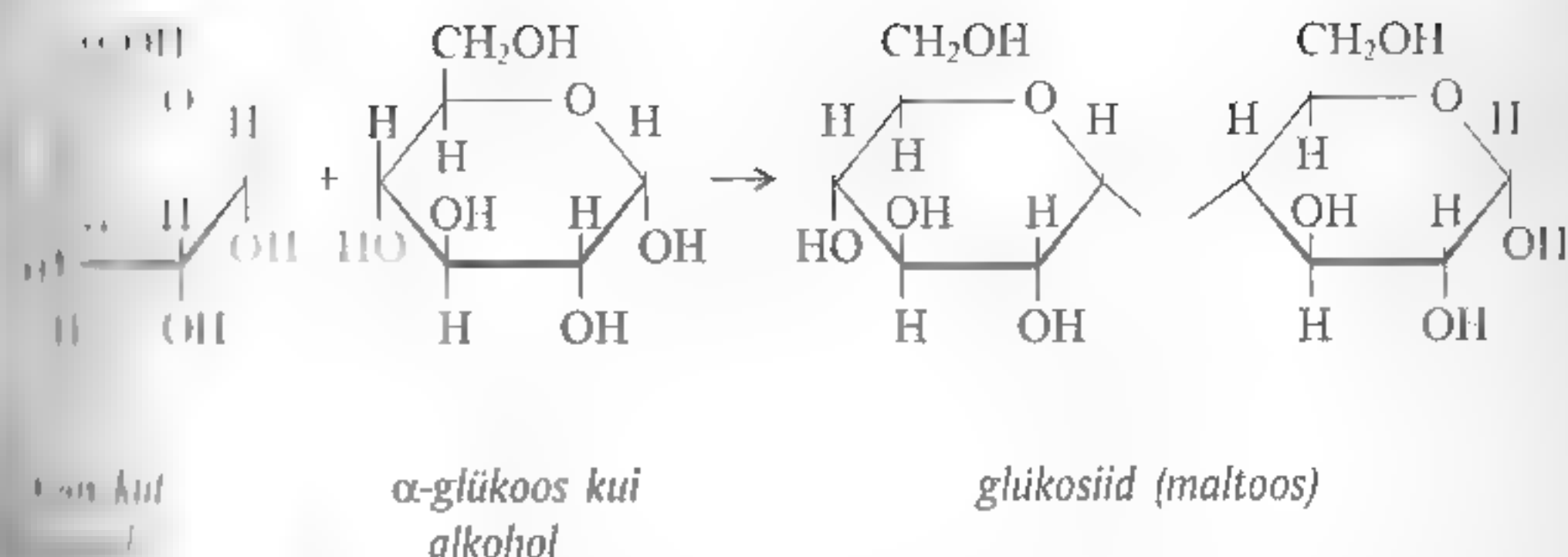


EMIL FISCHER (1852–1919). Isa otsustas, et poeg on arst, aga poeg otsustas, et isa on heks liiga rumal, õppigu siis ülikoolis keemikuks. Oli professor Münchenis, Erlangenis, Berliinis. Tegi põhjapanevaid uurimusi värvide keemias, aminohapete ja peptiidide keemias. Oli eriti aga sahhariidide valdkonnas, sünteesides suhkruaineid ja tehes kindlaks nende struktuuri. Selle eest sai Nobeli preemia 1902. a.

8.3. DISAHHARIIDID

Eespool saime teada, et sahhariidide tsüklilised vormid (poolatsetaaliidid) reageerivad alkoholidega ja moodustavad sel teel glükosiide (atsetaale). Looduses leidub väga palju erinevaid glükosiide.

Glükosiidi moodustumisel võib teiseks reaktsioonipartneriks – alkoholiks olla ka mingi monosahhariid.



Kahet monosahhariidist moodustunud glükosiide (atsetaale) nimetatakse **disahhariidideks**. Eetriga sarnast atsetaalfunktsiooni, nn. hapniksilda kahe molekuli vahel nimetatakse ka **glükosiidsidemeks**. See ei ole küll eriti korrektne nimetus, kuid biokeemias ja looduslike ühendite keemias valdavalt kasutusel.

Kõige tuntumad disahhariidid on:

sahharoos	glükoos + fruktoos	roo- või peedisuhkur (tavaline suhkur)
maltoos	glükoos + glükoos	linnasesuhkur
laktoos	galaktoos + glükoos	piimasuhkur

Alustega keetmisel või ensüümide toimel hüdrolüüsuvad kõik disahhariidid monosahhariidideks, see on glükosiidi moodustumise pöördreaktsioon (võrdle atsetaali moodustumise ja hüdrolüüsiga, p. 7.2.).

Kui nummerdada maltoosi tekkereaktsiooni võrrandis kõigis tsüklites süsiniku aatomid, võid veenduda, et reaktsioonis osalesid ühe glükoosi molekuli 1. süsiniku aatomile olev hüdroksüülrühm (poolatsetaalne hüdroksüülrühm) ja teise molekuli 4. süsiniku hüdroksüülrühm (alkoholirühm). Sel juhul öeldakse, et moodustus (1-4)-glükosiidne side. Seda võib käsitleda ka lihtsalt nii, et nn. glükosiidne side ühendab ühe 1. ja 4. süsiniku aatomi omavahel. (1-4)-side on sahhariidide puhul kõige levinum, kuid esineb ka teistsuguseid glükosiide. Näiteks sahharoosi molekulis on must (1-1)-glükosiidse sidemega, s.t. omavahel reageerisid mõlema molekuli poolatsetaalsed hüdroksüülrühmad. Niisugune erinevus on oluline.

Sahharoos on kristalne aine, mis sulab 185°C juures. Sellest kõrgemal alal dehüdraatimine, moodustuvad ka kondenseerunud ühendid, mis värvivad aine tumepruuniks ja annavad talle erilise maitse – saadakse karamell.

POLÜSAHHARIIDID

Polükondensatsiooni korral on iga üksiku vahereaktsiooni saaduseks püsiv toode, mis võib küll edasi reageerida, kuid võib ka jaada selliseks. Lisaks eraldub polükondensatsiooni igal sammul vee molekul või mõni teine väike molekul. Ka polüsahhariidi moodustumisel eraldub iga vahereaktsioonis vesi. Sel põhjusel tuleb polüsahhariidi molekuli vaadelda koosnevana monosahhariidi jääkidest, kuigi polüsahhariid on monosahhariid. Polüsahhariidi kui polümeeri molekuli lüli on see "monosahhariid miinus vesi". Polükondensatsiooni tulemusena moodustunud

polümeer võib kuumutamisel küll laguneda, aga mitte monomeerideks. Polüsahhariidid hüdrolüüsil ühineb iga lühiga vee molekul ja muuviisi moodustuvad monomeerid - monosahhariidid molekulid. Polümeeri hüdrolüüs on polukondensatsiooni pöördreaktsioon.

Monosahhariide on võimalik ka laboratooriumis kondenseerida polüsahhariidideks, kuid sel pole mõtet, sest loodus pakub meile hulgikogustes mitmesuguseid polüsahhariide.

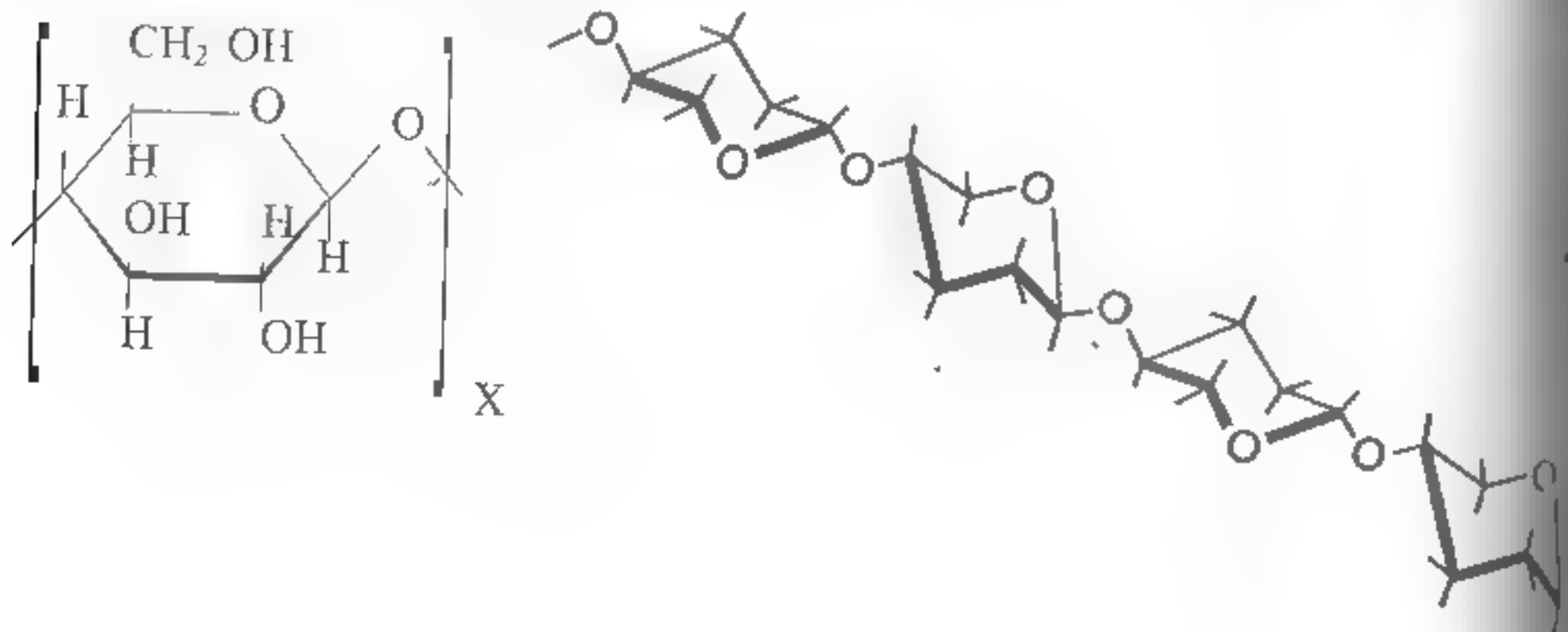
Tuntakse polüsahhariide, mis on moodustunud pentoosidest, heksoosidest ja ühesugustest monosahhariididest (homopolüsahhariidid) või erinevatest monosahhariididest (heteropolüsahhariidid) sarnaselt kopolümeeridele.

Üldjoontes võib polüsahhariidid jaotada kolme gruppi.

1. **Struktuursed polüsahhariidid**, millest bakterid, taimed, vetikad ja seened ehitavad oma rakkestad. Siia kuulub ka tselluloos.
2. **Varupolüsahhariidid**, mille kujul loomad ja taimed loovad energiavaru. Need on eelkõige tärklis ja glükogeen.
3. Mitmesuguste muude ülesannetega polüsahhariidid, näiteks pektiin puuviljades ja marjades, mis tekitavad tarretisi. Tarretiste ja marmeladi valmistamiseks kasutatakse ka vetikatest saadavaid agarit, agarosid ja algiini. Neid polüsahhariide tuleb eristada želatiinist, mis on valgu materjal.

Vaatleme lähemalt tselluloosi ja tärklise, mõlemad on glükoosi polümeerid.

Tselluloos on ehitatud (1-4)-sidemetega ühendatud β -glükoosi jääkidest. Selle ahel koosneb mõnest tuhandest kuni 10 tuhandest lühikese ja polümeeri molekulmass võib ulatuda üle miljoni ühiku.



Kuni igas glükoosijäägis on kolm vaba hüdroksüülrühma, ühinevad tselluloosi ahelate molekulid omavahel vesiniksidemetega. Nii moodustuvad tselluloosi kiud, mis on taimerakkude ehitusmaterjaliks. Tavaliselt on rakkestad ehitatud tselluloosist koos mitmesuguste lisanditega (teised polüsahhariidid jm.). Mõnedest taimedest on võimalik saada kõrge tselluloosisisaldusega pika makrokiuga materjale nagu puuvill või lina.

Tänu vabade hüdroksüülrühmade olemasolule on tselluloos hüdrofiilne. Ehkki tselluloosi molekulid vees ei lahustu, seostuvad vee molekulid tselluloosiga vesiniksidemetega. Seepärast imavad tselluloositüüpi kiudained niiskust ja puuvillast või linast rõivad on mugavad ning hügieenilised kanda. Just sel põhjusel kasutatakse üha enam looduslikust materjalist riideid sünteetilistele, kuigi viimased on odavamad.

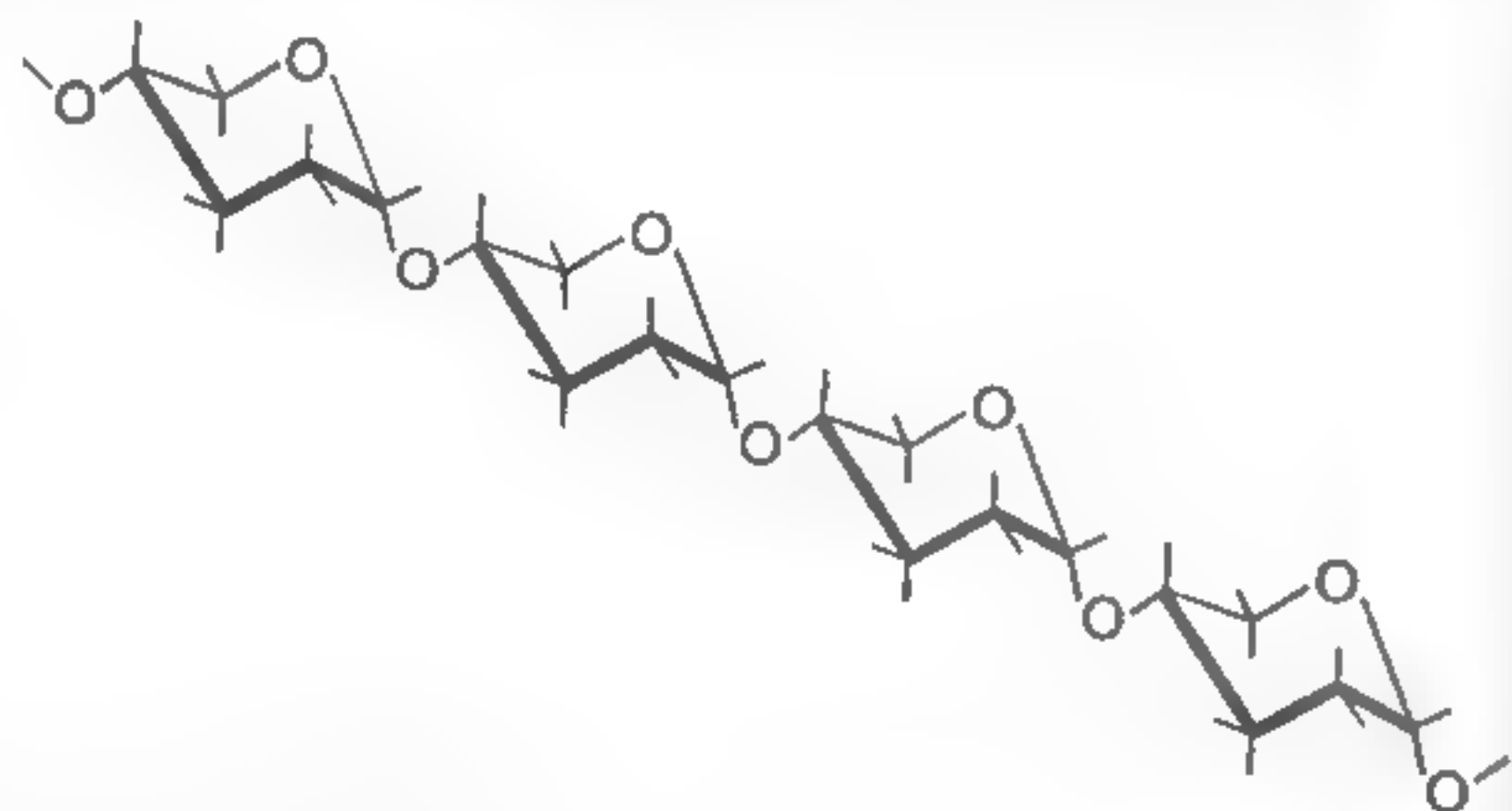
Tselluloosi hüdrolüüsil moodustuvad algul lühemad polümeeriahelad, need lagunevad oligomeerideks ja lõppsaaduseks on glükoos. Nii kulgeb ka ensümaatiline lagunemine, mida katalüüsib ensüüm tsellulaas. Seda ensüümi ei ole ühelgi kõrge-temperatuuri organismidest. Ainult teatud mikroobid lammutavad tselluloosi, mis on aga üsna haruldane. Maa süsinikuringe seisukohalt, sest tselluloos on kõige levinum süsinikühend. Rohusööjad loomad, eriti mäletsejad omastavad tselluloosi tänu oma mao mikrofloorale, mille koosseisus on hulgaliselt tselluloosi lagundavaid mikroorganisme. Tselluloosist vabanev glükoos või selle osalise oksüdeerumise saadused sisenevad looma verre ja lähevad üldisesse ainevahetusse. Kui lehma maos hävivõimega sümbioosis olevad bakterid, kas antibiootikumide üledoseerimise teel hävivõime viisil, ei suuda loom enam omastada taimset toitu. Ka inimene ei omasta tselluloosi, kuid mõningane kogus tselluloosi toidus on normaalseks seedimiseks vajalik.

Tselluloosil on suur majanduslik tähtsus. Ta on paberi, etanooli, mitmete tehiskuidide, lõhkeainete ja teiste materjalide tootmise lähteaineks.

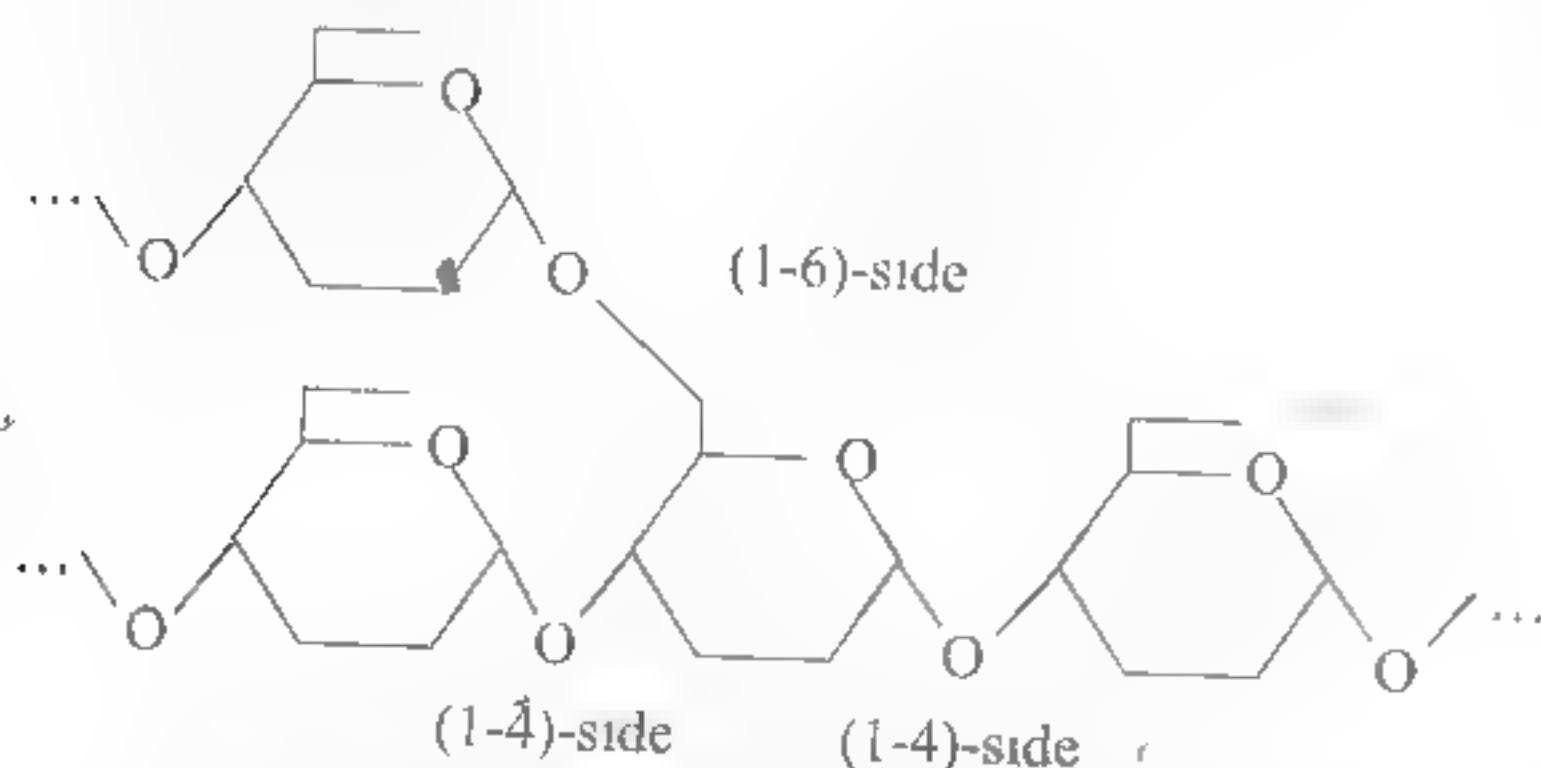
Tselluloosi toodetakse peamiselt okaspuude, kuid ka lehtpuude puidust. Puitu keedetakse kas kaltsiumvesiniksulfiidi $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$ lahusega või naatriumhüdroksiidi ja naatriumsulfiidi lahusega. Sellise töötlemise eesmärgiks on lahendada puidus esinevad kõrvalained hemitselluloos, ligniin jne. Need lahustatakse, tselluloos pestakse, pressitakse ja kuivatatakse.

Suurim tselluloosi tarbija on paberitööstus. Paber ei ole lihtsalt tselluloos. Tavaline paber sisaldab vaid 25% tselluloosi ja suurel hulgal peenestatud puitu. Kvaliteetpaberile lisatakse hulgaliselt mitmesuguseid aineid, mis muudavad paberi tugevaks, valgeks, kauasäilivaks jne.

Tärklis, õigemini tärklised, on ehitatud α -glükoosi jääkidest. Tärklis on meede varupolüsahhariid. Eristatakse kahte tärklise vormi: **amüloos** ja **amülopektiin**. Amülopektiiniga sarnane on nn. loomne tärklis **glükogeen**, mis on peamüloomsete rakkude ja loomorganismide varuaine, kuid leidub ka taimedes.



Peale selle, et tärklis moodustub α -glükoosist, on tselluloosiga võrreldes seks suureks erinevuseks tärklise polümeerahelate hargnemine. Kui ahelad on ehitatud (1-4)-sidemete abil, siis hargnemiskohtades on külghelad seotud (1-6)-sidemete kaudu.



Hargnemiskohtade sagedus ja külghelate pikkus määrab tärklise omadused ning tingib nende jagunemise eri vormideks. Amüloosi ahelad on peaaegu täiesti hargnemata, kuid mitte sirged lihtsas mõttes. Amüloosi ahel on spiraalselt keerduv, keskmiselt kuue glükoosi tsükliga keeru kohta. Kui joodi molekul haaratakse amüloosi spiraali sisse, moodustub sinist värvi ühend. Amüloosi värvusreaktsioon joodiga kasutatakse tärklise tunnusreaktsioonina.

Amülopektiini ahel on tugevalt hargnenud. Hargnemised esinevad keskmiselt 10-15 glükoosijäägi järel. Külghelad, mis on samasugused (1-4)-sidemetega seotud külghelad, erinevad omakorda. Niiviisi moodustub väga mahukas ruumiline struktuur. Amülopektiini molekulid on palju suuremad amüloosi molekulidest, molaar-mass ulatub neil kümnete miljoniteni. Tärklises on tavaliselt 10-20% amüloosi ja 80% amülopektiini. Glükogeen on põhimõtteliselt sarnane amülopektiiniga, kuid on veelgi tihedamalt hargnenud ning tema molaarmass ulatub 100 miljonini.

Amülopektiini struktuur. Igale täpile vastab üks glükoosi jääk.



Tärklis on hüdrokoopne aine, kuid vees ei lahustu. Tärklis pundub vees ning emulgamisel moodustab tärklisekliistri.

Tärklise hüdrolüüsil moodustub glükoos. Ahelate hargnemiskohtade (1-6)-sidemised sidemed on püsivamad kui (1-4)-sidemed. Seepärast hüdrolüüsuvad tärklised, eriti alates ahelate otstest, kiiremini. Lõplikult hüdrolüüsimate segu on dekstriinidest. Dekstriinide molekulid on väiksemad ning sisaldavad suhteliselt palju (1-6)-sidemeid. Võrreldes amülopektiini struktuuriga meenutab dekstriini molekul kulunud luuakontsu. Dekstriini kasutati varem ka liimide valmistamiseks. Dekstriinilahused emulgeeruvad hästi, seepärast asendatakse tänapäevaseks kondiitritööstuses vahude ja kreemide valmistamisel koort ja munavalget tärklise dekstriiniga, mis on odavam ning annab vähem kaloreid.

Dekstriinid moodustuvad ka leivaküpsetamisel ning neil on tahtis osa leiva kooriku moodustumisel, kuid kooriku pruun värv ning iseloomulik leivalõhn on tingitud suhhariidide lagunemisega kõrge temperatuuri toimel.

Leiva struktuur on keeruline. Selle kujundavad nii valkude kui tärklise molekulide koostis. Leiva struktuuri iseärasustest oleneb väga suurel määral leiva kvaliteet. Leiva valmistamisel leib vananeb või kuivab või toimuvad mõlemad protsessid koos. Leiva vananemine kulgeb kõige kiiremini umbes +2 °C juures. Amülopektiini hargnenud struktuur võtab sellised konformatsioonid, mida võiks kaudselt võrrelda leiva kooriku kokkupanemisega. Leib muutub kõvaks ja tumaks, kuigi ei pruugi kui-

vanud olla. Kuumutamisel „konformatsiooniline vihmavari” läheb lahti ning muutub jälle peaaegu värskeks ja maitsvaks. Head kuivikud saadakse leiva k kuivatamisel küllalt kõrge temperatuuril nii, et amülopektiini konformatsioonid muutu. Leiva säilitamiseks kasutatakse ka äkilist külmutamist. Siis ei jõua konformatsioonid oluliselt muutuda ja kiirel ülessoojendamisel saadakse täiesti kvaliteetne leib.

Tähtlis hüdroolüüsib samuti organismides. On olemas erinevad ensüümid, mis lagundavad gete ja hargnenud ahelate lammutamiseks ja spetsiaalselt (1-6)-glükosiidsete sideahelate hüdroolüüsiks. Organismides on samuti ensüümid tähtsise ja tähtsa polüsahhariidide sünteesimiseks.

Tähelepanuväärne on tähtsise ja tselluloosi näiliselt tühine erinevus: üks on ehitatud α -glükoosi, teine β -glükoosi jääkidest. Ometi tingib see suured erinevused polüsahhariidide ehituses. Lisaks sellele on β -glükoos püsivam kui α -glükoos, sest β -glükosiidne side on tselluloosi molekul jäigem. Evolutsiooni käigus on need erinevused hästi ära kasutatud. Tselluloos kuulub tugevate ja kestvate makrostruktuuride koostisosadeks. Nende püsivuse kindlustab ka asjaolu, et β -glükoos on keemiliselt püsivam ja β -glükosiidne side on õige püsiv β -(1-4)-glükosiidne side.

Tähtsised ja glükogeen on energeetilised varuained. Tähtsise lammutatakse kiiresti, et saada energiaks siis, kui seeme idaneb ja taim hakkab kasvama. Glükogeen salvestatakse maksas ja eriti maksas. Kui loom teeb tööd (jookseb, võitleb vm.), peab ta glükogeenist hästi kiiresti vabanema glükoos, et varustada töötavaid lihaseid energiaga. Selleks on vähem püsiv α -glükoos ning hargnenud ja seetõttu kergesti lagundatavad glükogeeni molekulid eriliselt sobivad.

III SANDED

Vormista lühidalt, mis on disahhariidid, oligosahhariidid, polüsahhariidid.

Võta lühidalt kokku disahhariidide tähtsamad keemilised omadused.

Loetle sahharoosi ja glükoosi omadusi: värvus, lahustuvus ja maitse; oksüdeerimise ja reduktsiooni toime; hapete ja leeliste toime. Kuidas neid katseliselt eristada?

Kui hüdroolüüsil moodustunud invertsuhkru kogumass on suurem või väiksem kui hüdroolüüsitud sahharoosi mass? Mitme protsendi võrra?

Kujuta struktuurselt maltoos ja laktoos ning kirjuta nende hüdroolüüsi võrrandid.

Mille poolest erinevad polümerisatsioon ja polükondensatsioon? Kummal viisil moodustuvad polüsahhariidid?

Loetle tselluloosi ja amülopektiini (või glükogeeni) erinevusi. Milline otstarve on neil ainetel looduses?

Kujuta tähtsise ahela lõik ja sellega vesiniksidemete abil ühinenud vee molekulid.

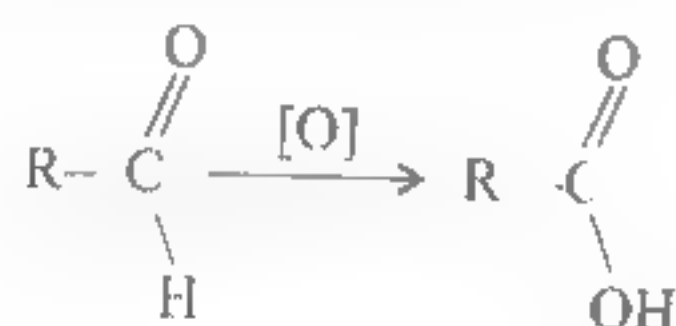
Miks happepiisad söövitavad augud puuvillasesse riidesse, aga leeliselahused puusmed seda ei tee? Miks tähtsise ja tselluloos hüdroolüüsuvad ainult hapete toimel? Mis toimub leelise lahuses? (Juhis: millised funktsionaalsed rühmad on tselluloosis?) Tselluloos pundub kanges leelise lahuses, sest tselluloosi kiududes polümeriahelad lahutuvad üksteisest ja vee molekulid tungivad nende vahele.

Miks? (Juhis: mis toimub hüdroksüülrühmadega leeliselahuses? Mis sai vesiniksidemetest?) Vormista vastus ka keemilises kirjas (võimalikult lihtsalt)!

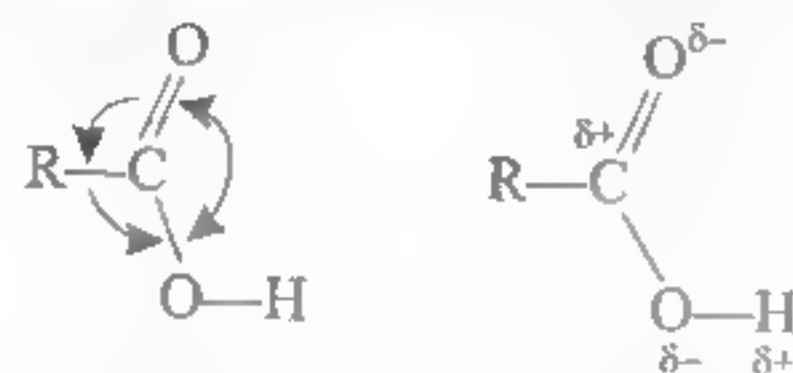
9 KARBOKSÜÜLÜHENDID

KARBOKSÜÜLHAPPED JA NENDE OMADUSED

Aldehüüdrühmas on süsiniku oksüdatsiooniaste +I. Aldehüüdid oksüdeeruvad kergesti ja järgmine stabiilne oksüdatsiooniaste on +III. Sellele vastab karboksüülrühm $-\text{COOH}$. **Karboksüülrühm on karboksüülhapete funktsionaalrühm.**



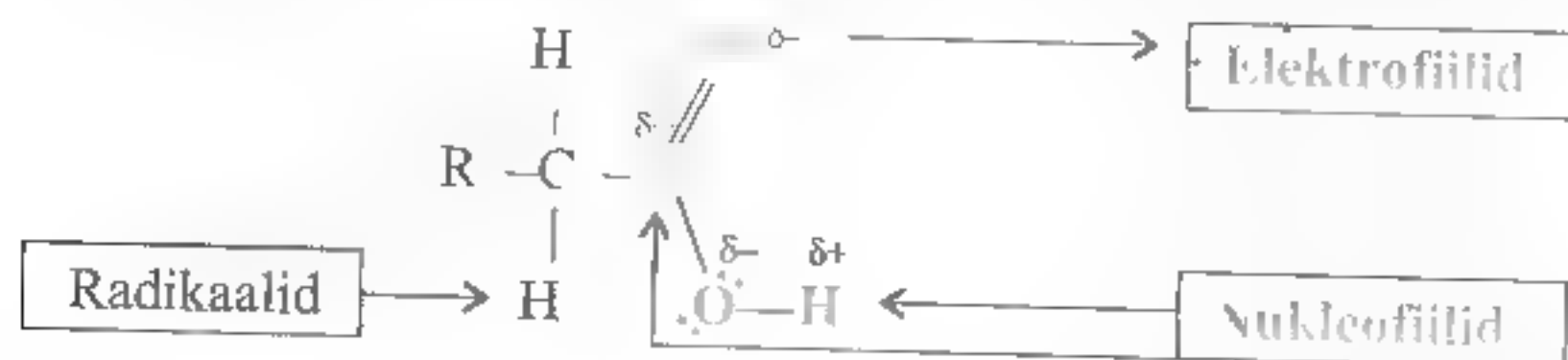
Karboksüülrühma struktuuris tunneme ära karbonüülrühma ja hüdroksüülrühma. Sellest on karboksüülrühma nimetus tuletatud. $\text{Karbonüülrühm} + \text{hüdroksüülrühm} = \text{karboksüülrühm}$. Nüüd võime lihtsalt tuletada karboksüülrühma ehituse isärasused: karbonüülrühma süsinik on ju sp^2 -süsinik, järelikult on ta tasandiline, varasemast tuttav laengjaotus rõhutab sidemete polaarsust.



tasandiline, nurgad 120°

polaarne

Ja lõpuks paneme paika reaktsioonitsentrid erinevate reagentide rünnete suhtes (nooled näitavad ründe suunda):



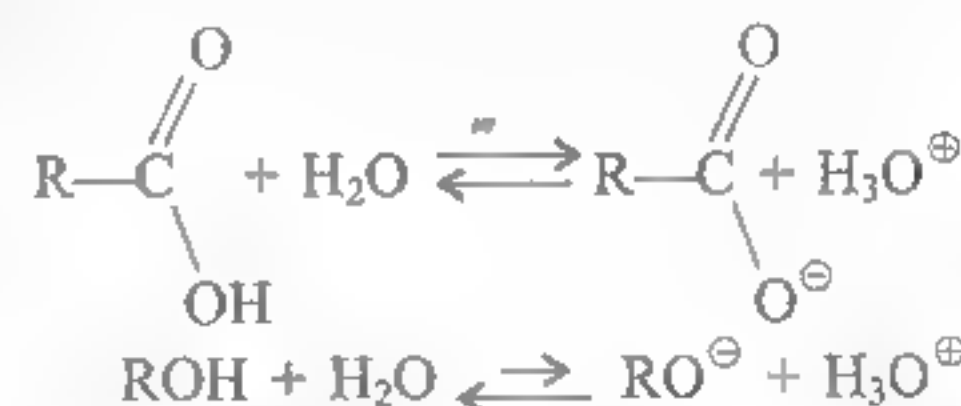
Nademe, et polegi vajadust neid tõdesid lausa pahe õppida, nad järelduvad vaadeldud loomulikult viisil. Ühele asjaolule tuleb siiski tähelepanu pöörata. Niipea kui me näeme, et karboksüülrühma omadusi käsitleda kui karbonüülrühma ja hüdroksüülrühma omaduste lihtsat summat. Need kaks rühma mõjutavad teineteist tugevasti, et karboksüülhapped ei käitu päriselt ei ketoonidena ega ka alkoholidena.

Karboksüülrühmas leidub kaks hapniku aatomit. Mõlemal on nukleofiilsus, kuid nende omavaheline vastasmõju nihutab elektrontiheduse suuresti karbonüülsele hapnikule ja nii on see tsenter nukleofiilsem ja aluselisem. Reaktsioonikulgemise ennustamisel peame seda arvestama.

Karboksüülhapete kõige tähtsam keemiline omadus on muidugi happelisus, mis rõhutab nende nimetust. Tõepoolest, ka kõige igapäevasemas kokkupuutes karboksüülhapetega – äädikhape, sidrunhape jt. – oleme kogenud, et tegemist on tugeva happiga – nende vesilahused on hapu maitsega, mõned neist võivad isegi söövitada. Karboksüülhapped on palju nõrgemad happed kui tuntud mineraal- ja orgaanilised soolhapped, lämmastikhapped, väävelhapped, ent nad on siiski tugevamad happed ning miljardeid kordi tugevamad happed kui alkoholid.

Sapeli tuuakse karboksüülhapete happeliste omaduste põhjusena esile karbonüülsele hapnikule mõju hüdroksüülrühmale, mistõttu karboksüülrühmas asuv hüdroksüülrühm on palju polaarsem kui alkoholi molekulis ja seepärast dissotsieerub kergemini. See ei ole sugugi vale, kuid õigem on happelisuse põhjusi otsida mitte selle dissotsieerumata molekuli ehitusest.

Happed dissotsieerub siis, kui on võimalik prootonit üle anda mingile alusele.



etaanhappe dissotsiatsioon

Tasakaalu asend (nihutatud paremale, nihutatud vasakule) iseloomustab haiguse tugevust. Nagu teame, on toodud tasakaaludest alkoholi happeline dissotsiatsioon sedavõrd vasakule nihutatud, et alkoholi vesilahuses me vesinikioone kuidagi ei tunda ei suuda. Karboksüülhapete vesilahuse happelisust saame aga näidata tavalise indikaatorpaberiga.

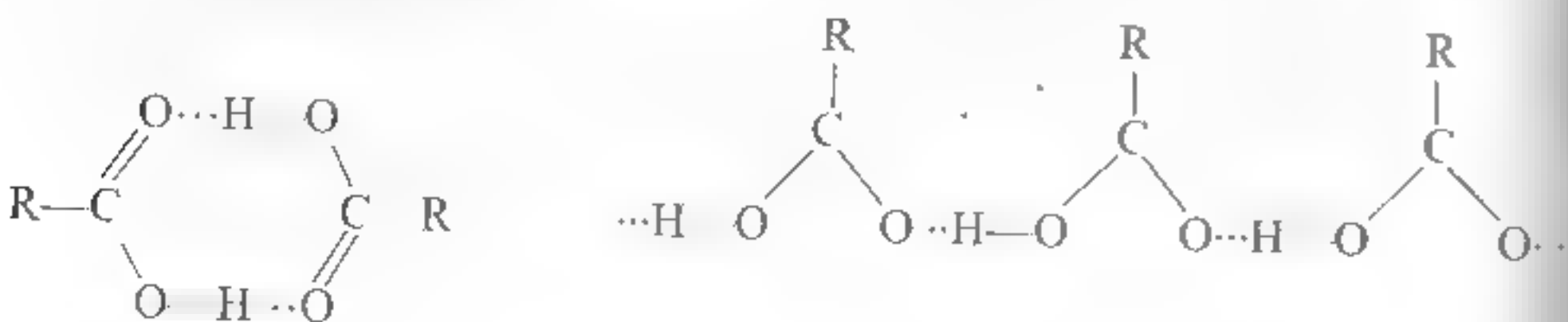
Kuid mis määrab tasakaaluasendi? Osakeste stabiilsus. Loomulikult on ta kaal nihutatud madalama energiaga, stabiilsema oleku poole. Vesilahuses on too stabiliseeritud vesiniksidemete moodustumise tõttu, vastasel korral poleks mingi gunegi dissotsiatsioon mõeldav.

Edast võrdleme alkoholaatiooni (alkoholi aniooni) ning karboksüülaatiooni (karboksüülhappe aniooni) ehitust. Alkoholaatioonis asub negatiivne laeng hapniku aatomil. Õeldakse ka, et laeng on lokaliseeritud hapniku aatomile. Karboksüülaatioonis on tegemist erilise olukorraga. Tänu karbonüülrühma π -orbitaali osavõtmisele on laeng jaotunud kahe hapniku aatom vahel sedavõrd ühtlaselt, et pole võimalik eristada, milline hapniku aatom oli algul karbonüülne hapnik, milline karboksüülrühma oma. Sellist olukorda nimetatakse laengu delokalisatsiooniks. Peale selle kult väljendudes võiks sel juhul öelda, et laeng on laiali määratud mitme aatom vahel.



Jäta meelde, et igasugune laengu delokalisatsioon on **energeetiliselt kasulik stabiliseerib osakest**. Sel põhjusel on karboksulaatsoon palju stabiilsem alkoholatsioonist ja sellest järgneb, et karboksulaatsoon moodustub eelistatumalt, võrreldes alkoholatsiooniga. Meie aga täheldame eksperimentaalset fakti, et karboksülhapped on alkoholidega võrreldes palju tugevamad happed.

Karboksüülhapete füüsikalised omadused on määratud nende molekulide võimega moodustada tugevaid vesiniksidemeid. Karboksüülhapete molekulide vahelised vesiniksidemed on sedavõrd tugevad, et isegi auruolekus võib leida omavahel ühinenud molekule.



Al põhjusel on karboksüülhapped võrdlemisi kõrgete keemistemperatuuridega tahked ained. Väikese süsiniku aatomite arvuga happed on veest tihedamad. Süsinikahela pikenedes tihedus kahaneb ning happed on veest „kergemad“ ning niiskus väheneb ka lahustuvus vees.

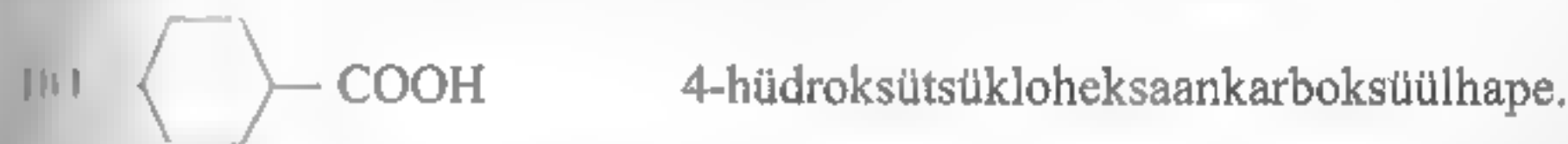
Karboksüülhapete toksilisus on eelkõige seotud nende happelisusega. Vees lahustuvad karboksüülhapped ei saa organismi sattununa oma happelisust ilmutada, kuna need on seepärast ohutud. Mõned karboksüülhapped on mürgised või isegi mürgised seoses nende muundumisega organismis toksilisteks aineteks.

Karbonsüülhappele nimetuse andmine on suhteliselt lihtne. Tüviühendi nime lisatakse liide **-hape** (või dihape).

Ennekokkuvõtte rühma süsinik loetakse tüviühendi ahelasse ja numeratsiooni aluseks süsinikust.

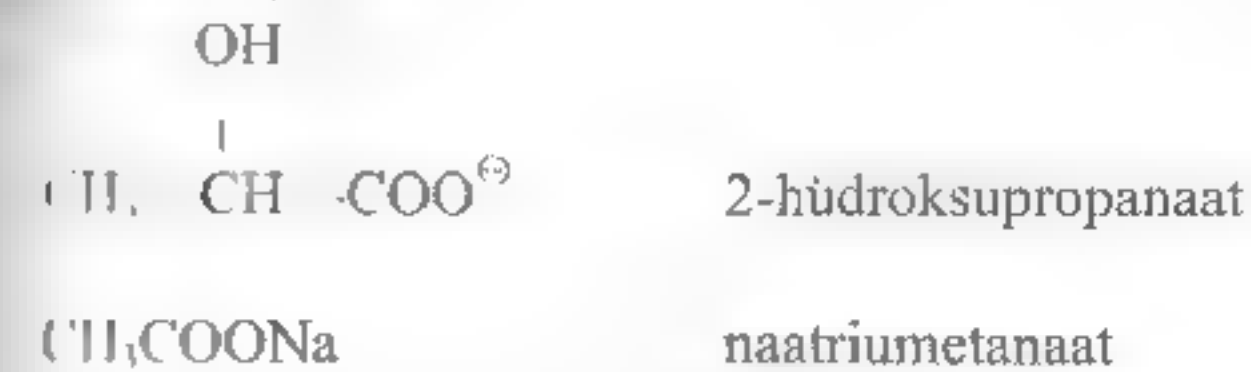


Kui karboksüülrühma süsinikku ei saa tüviühendi ahelasse võtta, näiteks liise ühendi korral, kasutatakse liidet **karboksüülhape**:



Karboksüülhappe kui funktsioon on ülimuslik enamiku teiste funktsionaalüh-
le suhtes. Halogeeni, hüdroksüülrühma, aminorühma, karbonüülrühma jt. esine-
v karboksüülhappe ahelas tähistatakse vastavate eesliidete abil.

Karboksüülhappe aniooni nimetus tuleneb happe nimetusest: liide **-hape** muutatakse liitega **-aat** (vastavalt dihappe liitega **-diaat** ja karboksüülhappe liitega **-karsulaat**).



Regelikus elus kasutatakse valdavalt karboksüülhapete triviaalnimetusi. Kuigi tundub algul raske olevat, on siiski tarvilik sagedamini ettetulevate hapete triviaalnimetused vähehaaval meelde jätta. Suur osa triviaalnimetusi meenutab, kus pe esineb või millest on esmakordselt saadud.

9

Keskaja alkeemikud said metaanhapet punaste sipelgate destilleerimise tulest. Sellest siis ka nimi, sipelghape. Etaanhape sisaldub äädikas, sealt äädikhape. Piimhape, 2-hüdroksüpropaanhape, moodustub sahhariidide piimhappelisel käärinisel ning leidub hapupiimas, kuid samuti ka hapukapsa või hapukurgi vedelikus. Inglise nimetused on tavaliselt tõlgitud, seepärast on piimhape inglistel *lactic acid* (laktiina keele järgi), sakslastel *Milchsäure*, venelastel *молочная кислота* jne. Lühendatult harjuda veel sellegagi, et happe aniooni nimetus (soola nimetus) tuleneb tavaliselt ladinakeelsest nimetusest. Nii on sipelghape ladina keeles *acidum formicum* (formica-sipelgas) ja aniooni nimetus vastavalt formiaat, äädikhape vastavalt *acidum aceticum* ja anioon on atsetaat. Piimhappe anioon on laktaat, sidrunhappe anioon tsitraat jne.

9.2. KARBOKSÜÜLHAPETE SINDAJAID

Kuna karboksüülhappe molekulis võib olla mitmesuguseid asendusrühmi, on erinevaid karboksüülhappeid erakordselt palju. Süsivesinikahela ehituse ja asenduste põhjal saab happeid liigitada ja rühmitada.

Vaatleme mõningaid karboksüülhappeid ilma eesmärgita kõiki struktuuriomadusi meelde jätta. Olulisem on luua endale ettekujutus, millisesse liiki see või teine tuntud hape kuulub, s.t. millised tema omadused võiksid olla.

Metaanhape ehk **sipelghape** (anioon: formiaat) on terava lõhna ja ärritava toimega mürgine vedelik, mida kasutatakse keemiatööstuses. Mesnikud kasutavad sipelghapet kahjuritõrjeks. Kui me pole sipelghappega muul viisil kokku puutunud, siis nõgesekõrvetuses ning sipelgahammustuses oleme teda tunda saanud.

Metaanhape on kõige lihtsam karboksüülhape. Tema eripäraks on, et ta ei ole mitte ainult aldehydide omadusi, olles näiteks hea redutseerija.



Metaanhape kui karboksüülhape ja kui aldehyd.

Mis moodustub metaanhappe oksüdeerumisel?

Etaanhape ehk **äädikhape** (anioon: atsetaat) on igapäevaelus kõige tuntum ja levinum karboksüülhape. Ta ei ole üldse mürgine. Veiniäädikat tundsid juba Rooma aegsed rahvad: veini käärimisel õhu käes oksüdeerub etanool etaanhappeks. Etaanhape kasutatakse tööstuses lahustina ning paljude keemiasaaduste valmistamiseks. See sisaldab 3–6% etaanhapet. Veevaba äädikhape külmub +16 °C juures ning lahustub jäätaolisi läbipaistvaid kristalle, seepärast nimetatakse kontsentreeritud äädikahapet (üle 99,5%) ka jää-äädikhappeks.

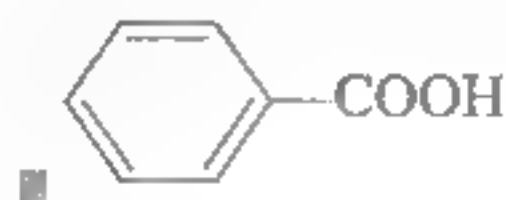
Rasvhapped kitsamas tähenduses on looduslike rasvade koostises olevad ühendid, mis koosnevad paarisarvulise süsiniku aatomiga monohapped. Need võivad olla küllastunud või küllastumata, tavaliselt on süsivesinikahel hargnemata. Mõningaid neist leidub rasvade juures. Ajalooliselt nimetatakse rasvhapeteks ka madalamaid molekulmassiga või paaritu arvu süsinikega karboksüülhappeid, kuna esmalt leiti ka neid rasvade juures. Propaanhappe triviaalnimetus propioonhape tuleneb kreeka keelsest sõnast *propion* – esimene ja *pion* – rasv. Butaanhappe nimetus *võihape* kõneleb iseenda eest. Piimarasvas (võis) sisaldub tõepoolest ka 4–10 paarisarvulise süsinikuga happeid. Tavaliselt on küll madalamad rasvhapped, eriti paarituarvulised, rasvade koostises vähe esinevad ning nende ebameeldiv lõhn kujundab räästunud rasvade, higinõude ja rasvade lõhna. Kaproonhape (C₆) ja kaprüülhape (C₈) on saanud oma nimetuse kapriin (lad. k. *caper* – sokk). Kõigis mainitud lõhnasegudes sisaldub harilikult ka teisi happeid vastavaid aldehüüde, mis ei lõhna sugugi meeldivamalt. Rasvhapete (laiemas tähenduses) leelismetallide soolad lahustuvad vees hästi. C₆ rasvhapetest nimetatakse nende soolasid seepideks.

Oblikhapped on looduses üsna levinud. Lihtsaim neist on **etaandihape** ehk **oblikhape** HOOC-COOH (anioon: oksalaat). Oblikhape on mürgine aine. Teda leidub rohkem hapuoblikas, rabarbris mitte küll ohtlikes kogustes, kuid tuleb siiski arvestada, et kaltsiumoksalaat on vees lahustumatu. Seepärast vähendab oblikhapperiikide toitude tarvitamine organismi kaltsiumivarusid ning soodustab neerukivide teket. Oblikhapete erinev toksilisus on näide sellest, et üksnes biokeemia tundmine võimaldab aru saada ainete mürgisusest. Ka propaandihape (maloonhape) on mürgine, veel butaandihape (merivaikhape) on sisuliselt toitaine.

Küllastumata hapetest on olulisimad küllastumata rasvhapped. Neid vaatlame rasvade juures. Tehnikas on tähtsad propoonhape ehk akrüülhape ja metüülpropoonhape ehk metakrüülhape (vt. p. 6.4.).

Benseenkarboksüülhape ehk **bensoehape** (anioon: bensoaat) on lihtsaim aroomaatne hape. Tema molekulis sisaldub aroomaatne benseenituum. Aromaatsete ühenditega, millel ei pruugi üldse lõhna olla, tegeleme veidi hiljem. Bensoehape on

9 valge kristalne aine, mida kasutatakse keemiatööstuses, kuid ka konservant (säilitusainena) E210. Ka bensoaadid (E211-213) on lubatud toiduainete säilitusainetena.



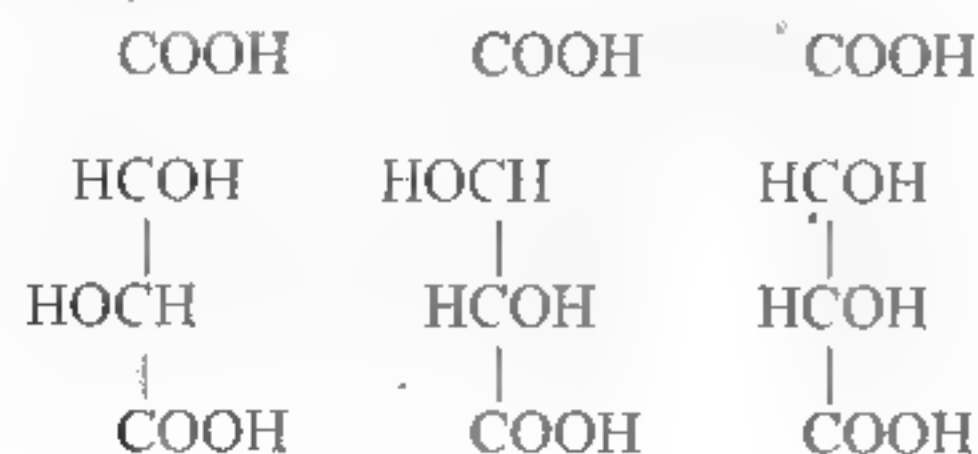
Asendatud karboksüülhappeid on palju. Vesiniku asendamisel halogeeni asendatakse happe molekulisse tugevalt elektronegatiivne rühm (aatom). Kui asend rühm on karboksüülrühma lähedal, suurendab see märgatavalt happe happelisust. Kaugemal on mõju väiksem. Kloroetaanhape CH_2ClCOOH on äädikhapest umbes sada korda tugevam, võrreldav vesinikfluoriidhappega. Trikloroetaanhape on veelgi tugev hape. Kõik halogenohapped on mürgised. Erakordselt mürgine on difluoridhape (7 mg/kg on surmav). Märksa vähem toksilised, kuid mitte ohutud on difluoro- ja trifluoroetaanhape.

Aminohappeid vaatleme eraldi osas. Siinkohal loetleme mõningaid **hüdroksüühappeid**, mis on looduses eriti arvukalt esindatud.

Piimhapet ehk **2-hüdroksüpropaanhapet** (anioon: laktaat) nimetasime eespool. Sarnaselt suhkrutega võib ka piimhappel olla kaks kuju, L ja D. Esimene neist tekib lihastes suure koormusega töötamisel. Pärast tugevat treeningut on lihaste valulikkus osaliselt tingitud ka piimhapest. Pikkamööda kantakse ta loomade kudedest välja ning oksüdeeritakse lõplikult. L- ja D-piimhappe segu moodab piimhappelistel käärimisel mikroobide elutegevuse jääkainena. Mõlemal juhul on tegemist glükoosi mittetäieliku ainevahetuse saadustega.

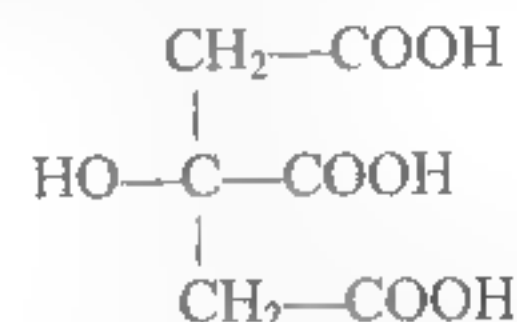
Õunhape ehk **hüdroksübutaandihape** (anioon: malaat) leidub puuviljades ja marjades. Ka õunhappel on kaks kuju, L ja D. Looduses esineb L-isomeer.

Viinhappel ehk **2,3-dihüdroksübutaandihappel** (anioon: tartraat) on kolm kuju, kuid nende tähistamine on eelnevast erinev ning me jätame selle valikule. Isomeeride struktuurid on sellised:



Isomeeride kujutatud isomeeridest settib kaaliumvesiniksoolana veini laagerdamisel ning kannab siis viinakivi nimetust.

Õunhape ehk **2-hüdroksü-1,2,3-propaantrikarboksüülhape** (anioon: tsitrat) esineb mitte ainult sidrunites, vaid ka enamikes puuviljades ja marjades.



Õunhapet kasutatakse laialdaselt toitade ja jookide hapustamiseks (lisand). Selleks kõlbavad niisama hästi ka õunhape, viinhape, merivaikhape jt. toidulisandid, kuigi igaühel neist on pisut erinev maitse. Siin loetletud hapete maitset ei ole siin uurida.

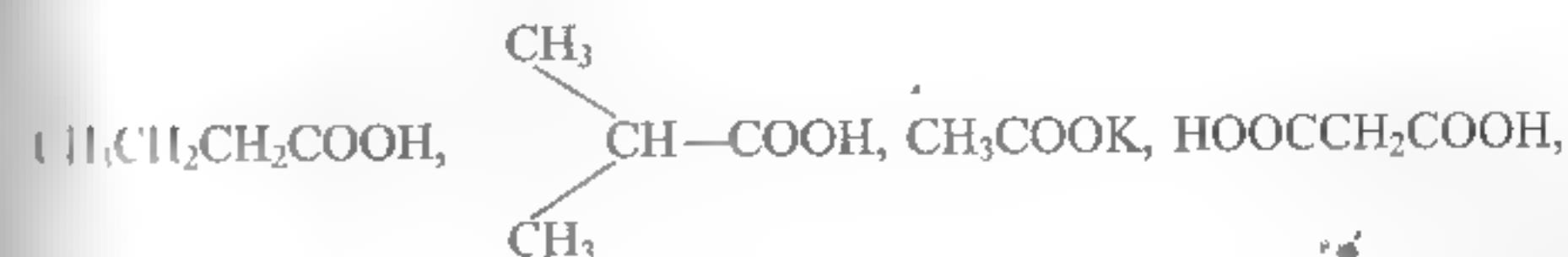
LIISANDED

Kuidas katseliselt kontrollida, et üks hape on teisest tugevam? Kuidas tõestada, et karboksüülhape on süsihapest tugevam? Kuidas näidata, et vees mittelahustuva karboksüülhappe on hape?

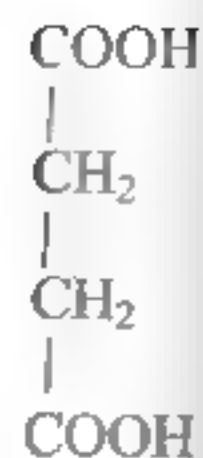
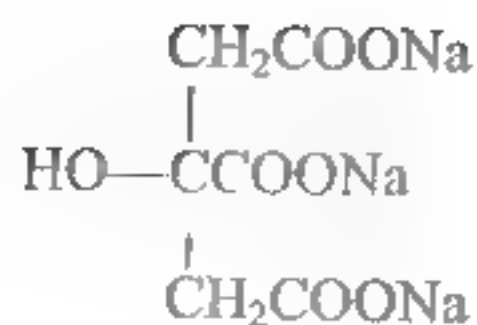
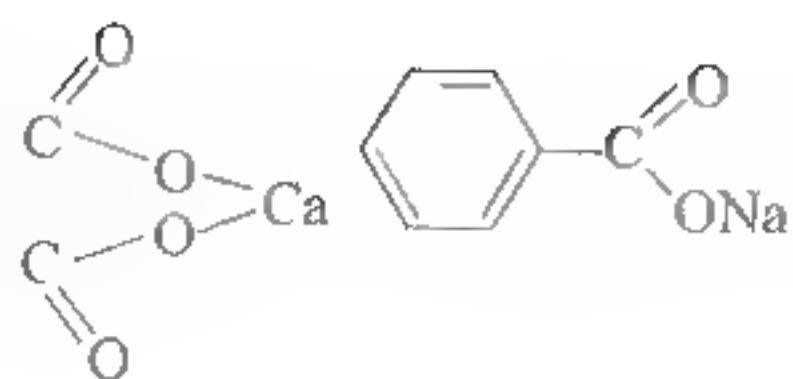
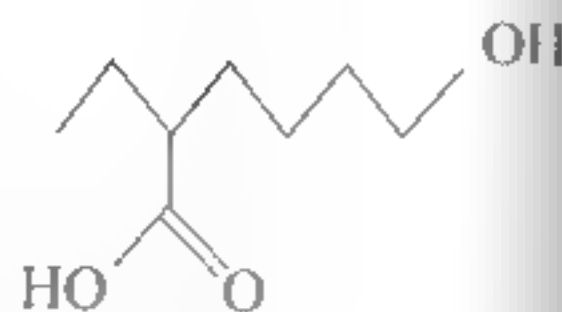
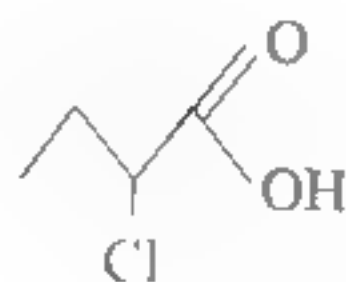
Kirjuta etaanhappe reaktsioonid tsingiga, kaltsiumoksiidiga, naatriumkarbonaatiga, kaaliummetoksiidiga.

Võrdle $\text{C}_1\text{—C}_6$ hargnemata ahelaga küllastunud alkoholide ja karboksüülhapete füüsikalisi omadusi ja lahustuvust vees. Millega seletada sarnasust ja erinevusi?

Nimeta (ka triviaalnimetustega, kui leiad) järgmised ühendid.



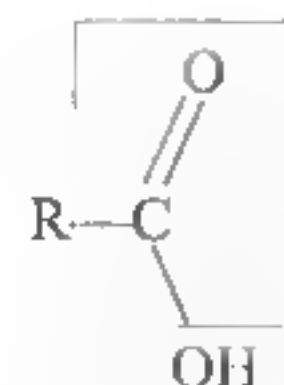
9

Ü
L
E
S
A
N
D
E
D

5. Joonista struktuurivalemid: sipelghape, 9-oktadetsaanhape (olehape, C_{18}), magneesiumformiaat, kaaliumvesiniktartraat, kaltsiumlaktaat, õunhape, trifluoroetaanhape
6. Kirjuta reaktsioonivõrrandid 2-hüdroksübutaanhappe ja 2-aminobutaanhappe saamiseks sobivast karboksüülhapest. Milline on see hape? (Kasuta nukleofiilset asendusreaktsiooni!)
7. Etaanhape lahustub eetris, kuid lahus ei ilmuta happelisi omadusi. Millal seda seletada? Kui etaanhape eetrilahust suhu võtta, on sel hapu maitse. Kuidas seda seletada?
8. Kirjuta glükoosi etanooliks muundumise ja püruvathappeks muundumise võrrandid. Võrdle oksüdatsiooniastmete muutusi. On need redoksprotsessid? Need on anaeroobsed käärimisprotsessid ja seepärast ei saagi olla oksüdumisprotsessid. Struktuurimuutustega kaasneb ainete siseenergia kahanemine, mille põhjal mikroorganismid oma elutegevuseks vajaliku energia saavad.

ESTRID JA AMIIDID

Karboksüülhappe funktsionaalrühmas, karboksüülrühmas, asub karbonüülrühma ja hüdrosüülrühm.



Kui hüdroksüülrühma asendaks alküülrühm, oleks tegemist ketooniga



$\text{R} - \text{C} - \text{R}$. Kui seal asuks vesinik, oleks see aine aldehüd $\text{R} - \text{C} - \text{H}$. Hüdroksüülrühm erineb alküülrühmadest ja vesinikust polaarsuse poolest, ta on elektrofiivne rühm.

Pangutame mõtteliselt hüdroksüülrühma asemele teisi elektronegatiivseid aatomeid või rühmi. Nii saame konstrueerida uusi molekule, mis tõepoolest eksisteerivad, kannavad iseloomulikke nimetusi.



karboksüülhappe kloriid (halogeniid)



ester



amiid

Teiseseid ühendeid, milles karbonüülrühm on seotud polaarse rühmaga, kasutatakse karboksüülhappe funktsionaalderivaatideks ehk -tuletisteks. Nii vihjab sellele, et neid võiks käsitleda kui karboksüülhappe asendussaadusi. Tegelikult on see nii, kuid vahetult asendada hüdroksüülrühma teiste rühmadega

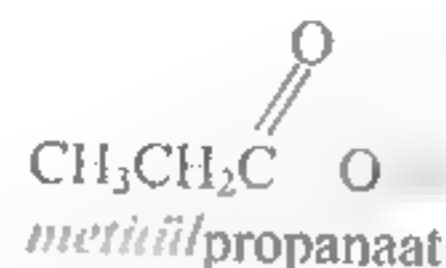
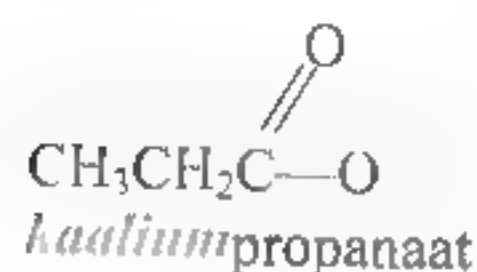
9 ei saa. Mõnede teiste rühmade omavaheline asendumine on siiski võimalik ja s vaatleme allpool.

Karboksüülhappe **funktsionaalderivaatide** kõrval tunneme veel karboksü happe **asendusderivaate** ehk asendatud karboksüülhappeid, need on halogenoh ped, hüdroksühapped, aminohapped jms. Ka funktsionaalderivaatidel võib a asendatud süsivesinikahel.

Karboksüülhappe funktsionaalderivaatidest on tähtsaimad estrid ja amiidid.

Estri funktsionaalrühm on niisiis —C(=O)OR .

Estrite nimetused moodustatakse sarnaselt karboksüülhappe soolade nimet tega:

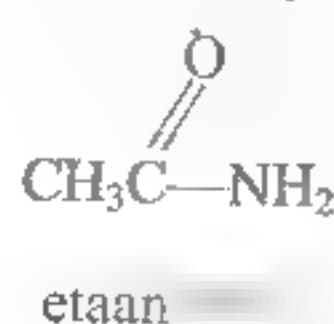
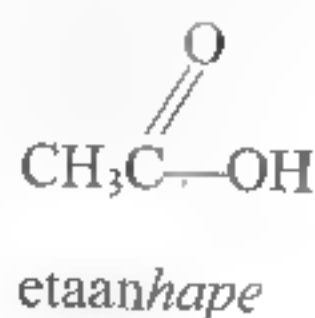


etanaat ehk propüülatsetaat

Estrid on vedelad või tahked ained, paljudel neist on meeldiv lõhn. Estrid i enesest ei ole eriti mürgised, neil on vaid sageli narkootiline toime, kuid organismi lagunedes võivad mõnedest estritest tekkida väga mürgised ained.

Amiidi funktsionaalrühm on —C(=O)NH_2 .

Amiidi nimetus moodustatakse karboksüülhappe nimetusest, asendades hape -happe liitega **-amiid**.



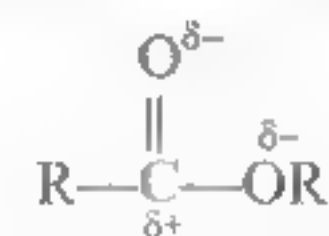
Triviaalnimetuste kasutamisel kõneldakse happe amiidist: etaanamiid on siin karboksüülhappe amiid ehk atseetamiid. Amiidid võivad olla lämmastiku aatomi juures asendatud sarnaselt amiinidele.



Suur täht N sellistes nimetustes viitab asendusele lämmastiku aatomi juures. Amiidid on tahked, tavaliselt värvusetud ained. Amiidid on enamasti mürgid, kahjustades eeskätt maksa.

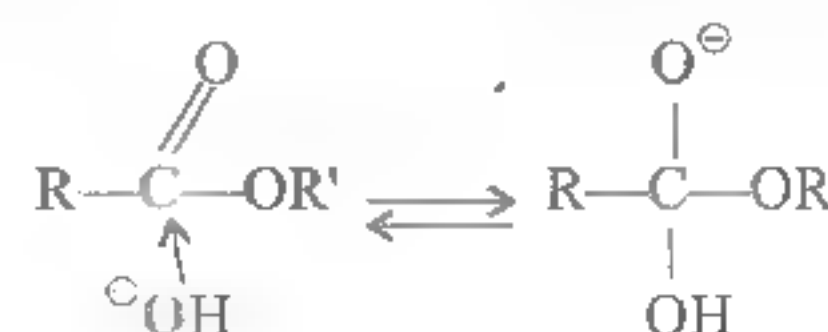
9.4. HÜDROLÜÜSIREAKTSIOONID

Uurime estri funktsionaalrühma elektronstruktuuri (laengute jaotust estri rüh-



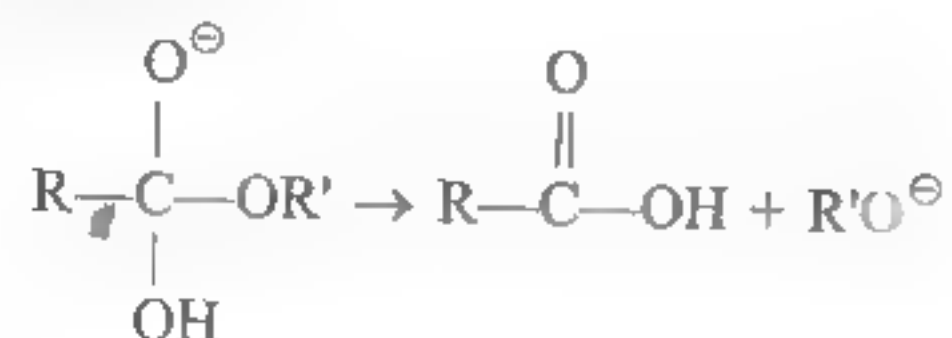
vaatame, et karbonüülrühma süsinikul, nii nagu karboksüülrühmaski, on elektrofiilsustsenter.

Isame estri leelise lahust. Hüdroksiidioon kui tugev nukleofiil ründab elektrofiilsustsentrit:



9

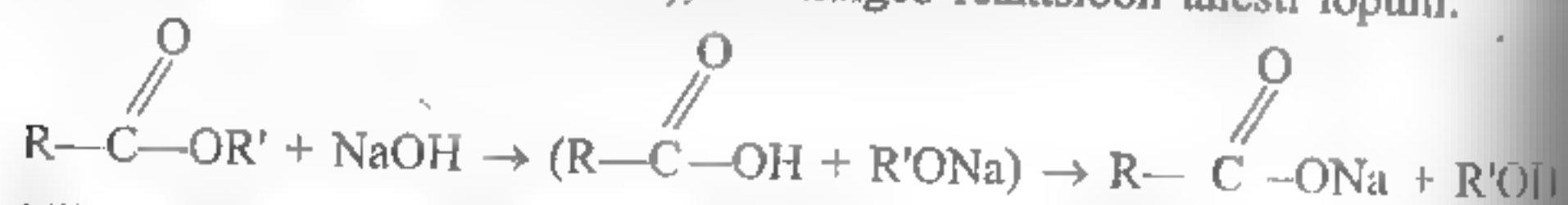
Moodustuv osake on väga ebapüsiv. Ta kas laguneb tagasi hüdroksiidioon ja estriks (siis pole reaktsiooni toimunud) või lahkeb sellest osakesest alkoksiioon (koos negatiivse laenguga!):



Pane tähele, et toimus midagi sarnast nukleofiilsele asendusele, mida käsitleme varem (p. 3.3). Hüdroksiidioon on siin ründav osake ja alkoksiidioon moodustub lahkuvast rühmast. Kuna hüdroksiidioon ja alkoksiidioon on lähed tugevusega nukleofiilid, peaksime kirjutama tasakaaluvõrrandi:



Kuna aga karboksüülhape reageerib alkoholaadiga (alkoholaat laguneb natuke hästi ka segus oleva vee toimel), siis kulgeb reaktsioon täiesti lõpuni:

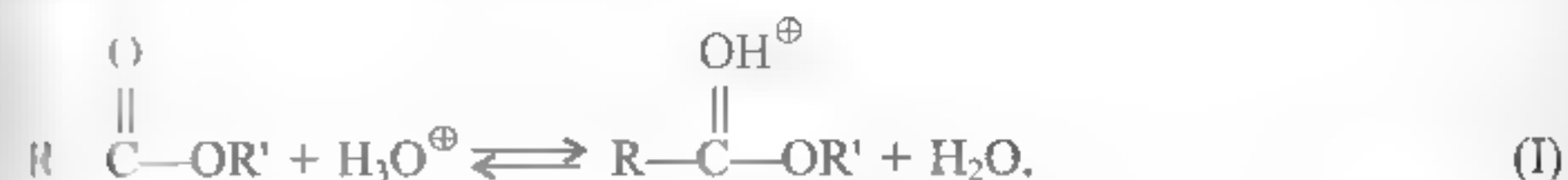


Niisugust reaktsiooni nimetatakse **estri leeliseliseks hüdrolüüsiks**. Leeli vesilahuse toimel moodustub estrist happe sool ning alkohol. Seda reaktsiooni nimetatakse vahel ka estri seebistamiseks. Teatavasti nimetatakse pikema ahelaga rasvhapete soolasid seepideks ja ka meie igapäevast seepi valmistatakse rasva (mõnikord samuti ester) leeliselise hüdrolüüsi teel. Nõnda on seebi valmistamise protseduuri nimetus üle kantud igasugusele estri leeliselisele hüdrolüüsile. Tänapäeval on see nimetus hakanud keemias käibelt kaduma, kuid on kasutusel tööstuses.

Kuigi eespool väadeldud reaktsiooni nimetatakse hüdrolüüsiks, ei osale see molekul otseselt selles reaktsioonis. Vesi on väga nõrk nukleofiil ja neutraalses vesilahuses kulgeb reaktsioon veega (hüdrolüüs) ühaeglaselt. Teinõ lugu on siis, kui lisame segusse veidi hapet.

Vesi reageerib estriga väga aeglaselt seepärast, et mõlemad ained on vähe reageerimisvõimelised – vesi on nõrk nukleofiil ja ester on nõrk elektrofiil. Kui muuta vähemalt üks neist, näiteks ester, aktiivsemaks, kulgeb reaktsioon palju kiiremini

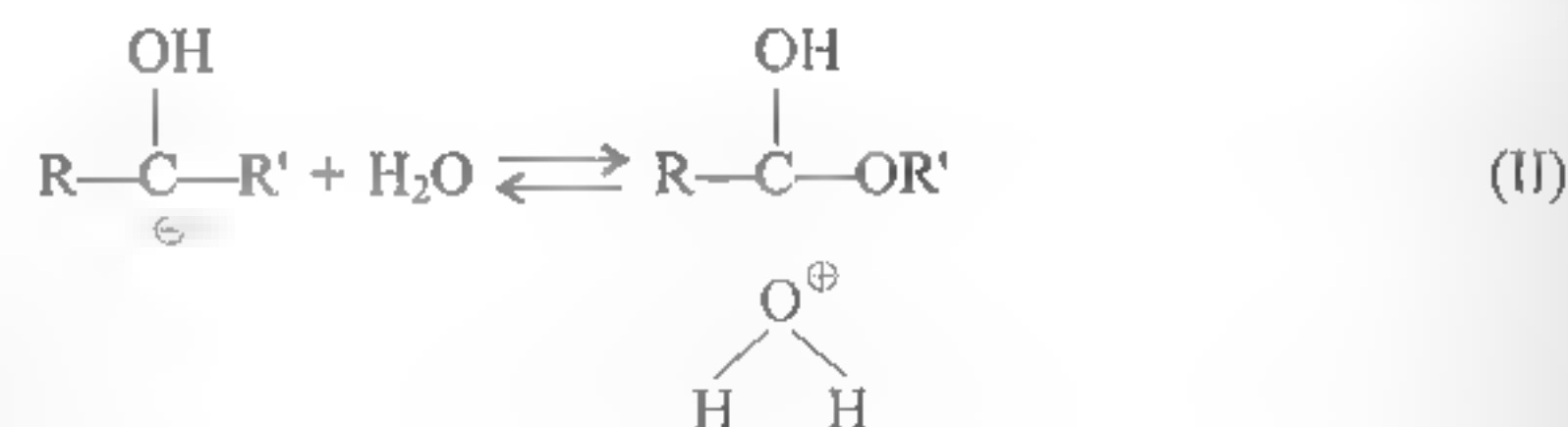
Ettepe lisamisel tõuseb lahuses vesinikioonide kontsentratsioon ning osa estri molekulidest seob endaga prootoni:



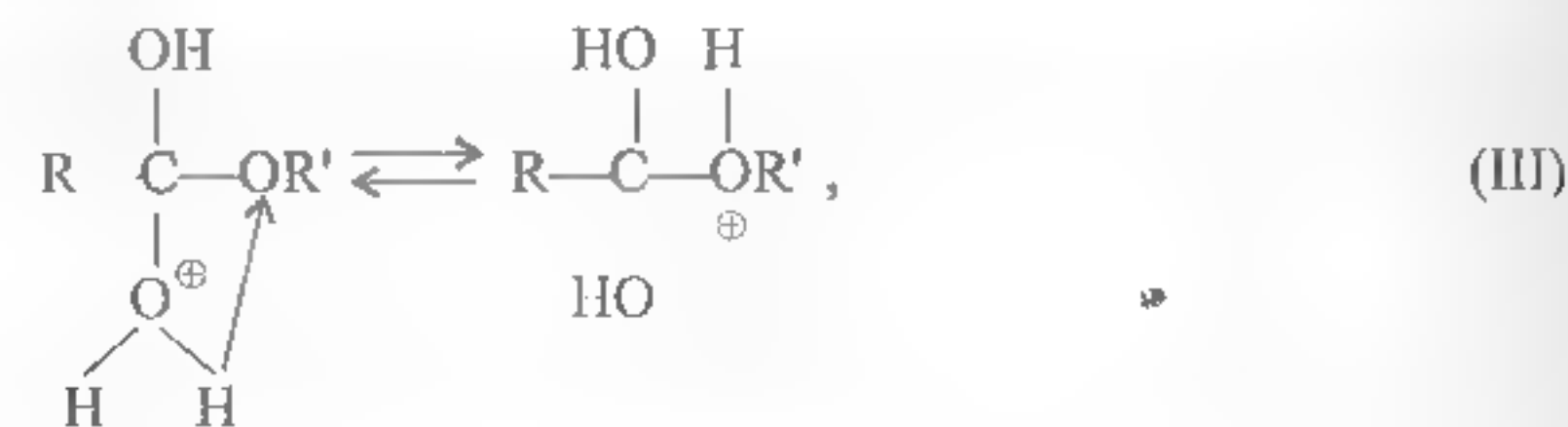
Õeldakse, et ester protoneerub. Jätame meelde, et nii estrites kui ka teistes karboksüülhappe funktsionaalderivaatides, kaasa arvatud amiidid, on karbonüülrühma süsinik kõige aluselisem (nukleofiilsem) tsenter. Sel põhjusel liitub prooton karbonylse hapnikuga ning tekitab tugevalt elektrofiilse osakese. Selle ehitus (laengu jaotus) on midagi vahepealset järgmistele kujutistele:



Etal juhul on nõrk nukleofiil vesi nüüd väga aldis sellise tugeva elektrofiiliga tsentri suhtes:

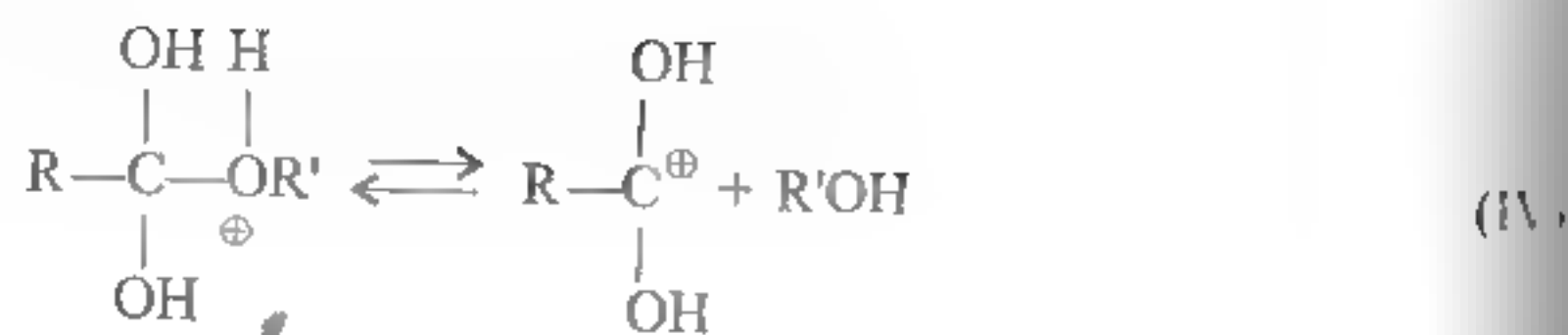


Kui ühinenud vee molekuli vesinik (prooton) kandub üle alkoksiidrühmale

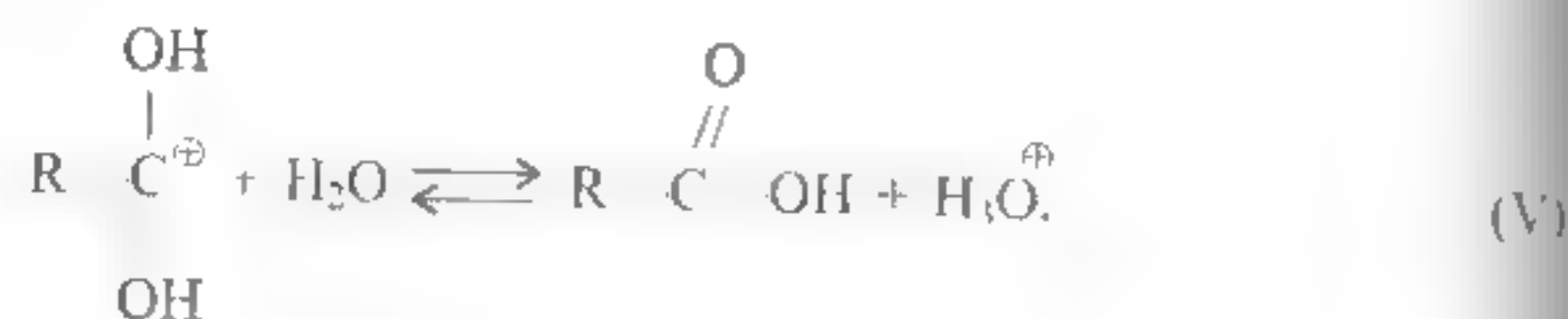


moodustub viimasest hea lahkuv rühm – alkohol. Meenuta, et alkohol on nõrk nukleofiil, alkoksiidioon aga väga tugev. Tugev nukleofiil ei suvatse kergesti lahkuda, vaid aga teeb seda nõrk nukleofiil, näiteks vesi, alkohol või ka halogeniidioon.

Nõnda siis.



Järelejäänud positiivse laenguga osake ei ole püsiv ning annab prootoni ära teisele veele:



Näeme, et esimeses reaktsioonis estriga liitunud prooton vabanes viimasel reaktsioonis. Samal ajal oli prooton vajalik estril molekuli elektrofilsuse tõstmiseks. Sel teel reaktsioon kiirenes oluliselt. Järelikult on prooton (hape) selles reaktsioonis katalüsaatoriks.

Võtame kokku eespool kirjutatud reaktsioonid:



Estri happeline (hapekatalüütiline) hüdrolüüs kulgeb happe ja alkoholi moodustumisega. Reeglina kasutatakse katalüsaatoriteks tugevaid happeid, näiteks väävelhapet.

Vaatleme nüüd eespool toodud reaktsioonide jada tagantpoolt ettepoole ja näeme, kuidas üksikud neist paremalt poolt vasakule kulgevana. Viimases (V), nüüd esimeses) annab prooton karboksüülhappele, edasi liitub selliselt aktiveeritud osakesega nuga nukleofiil alkohol (IV). Prooton läheb üle hüdroksüülrühmale (III) ja sel viisil moodustunud hea lahkuv rühm (nõrk nukleofiil) vesi eraldub (II). Prooton (katalüsaator) antakse lõpuks ära (I) ning leiame, et karboksüülhapest ning alkoholist moodustub ester. Seda reaktsiooni katalüüsib hape (prooton).

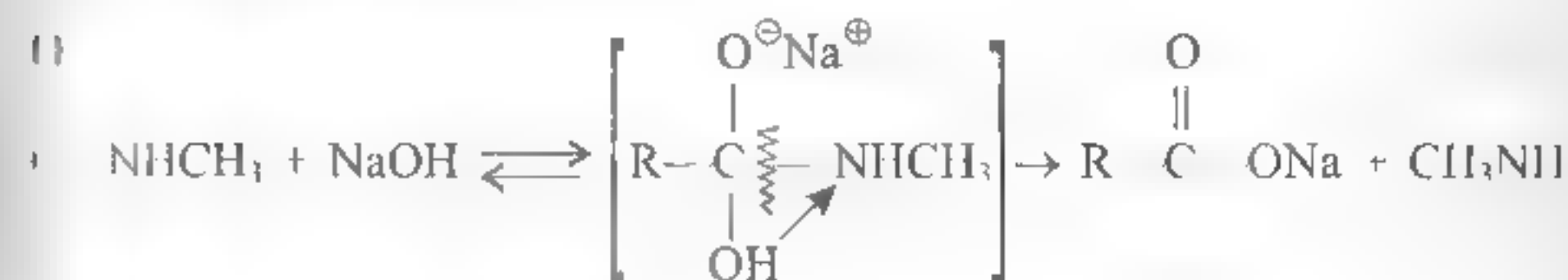
Järeldame, et **estri moodustumine ja estri hüdrolüüs on hapekatalüütiline pöördreaktsioon (tasakaalureaktsioon)**. Et saada estrit kõrge saagisega, tuleb

alustada estri tekke suunas, võttes kas alkoholi või hape suure liias või lahuses moodustuv vesi reaktsioonisegust. Meenutame, et katalüsaatori juures ei muuda tasakaalu asendit, see vaid kiirendab tasakaalu saabumist.

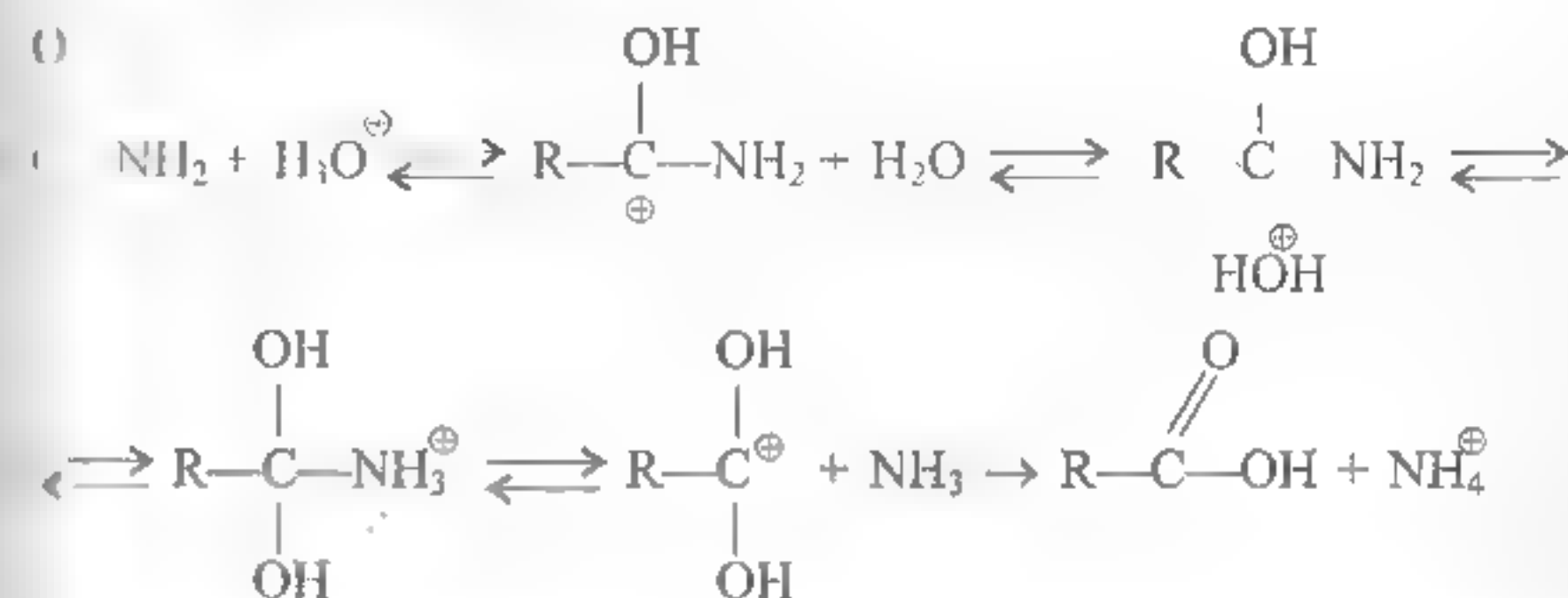
Võrdle viimast arutelu aruteluga punktis 6.3.!

Sarnaselt kulgevad ka amiidi hüdrolüüsireaktsioonid.

Amiidi leeliline hüdrolüüs:

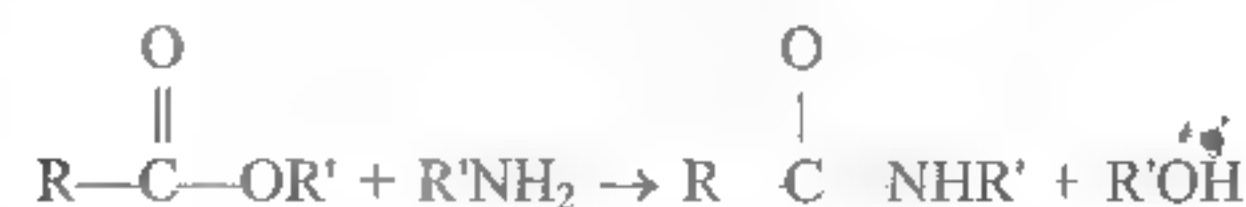
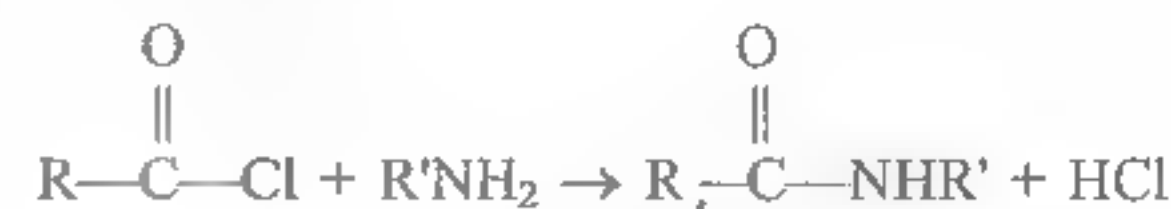


Amiidi happeline hüdrolüüs:



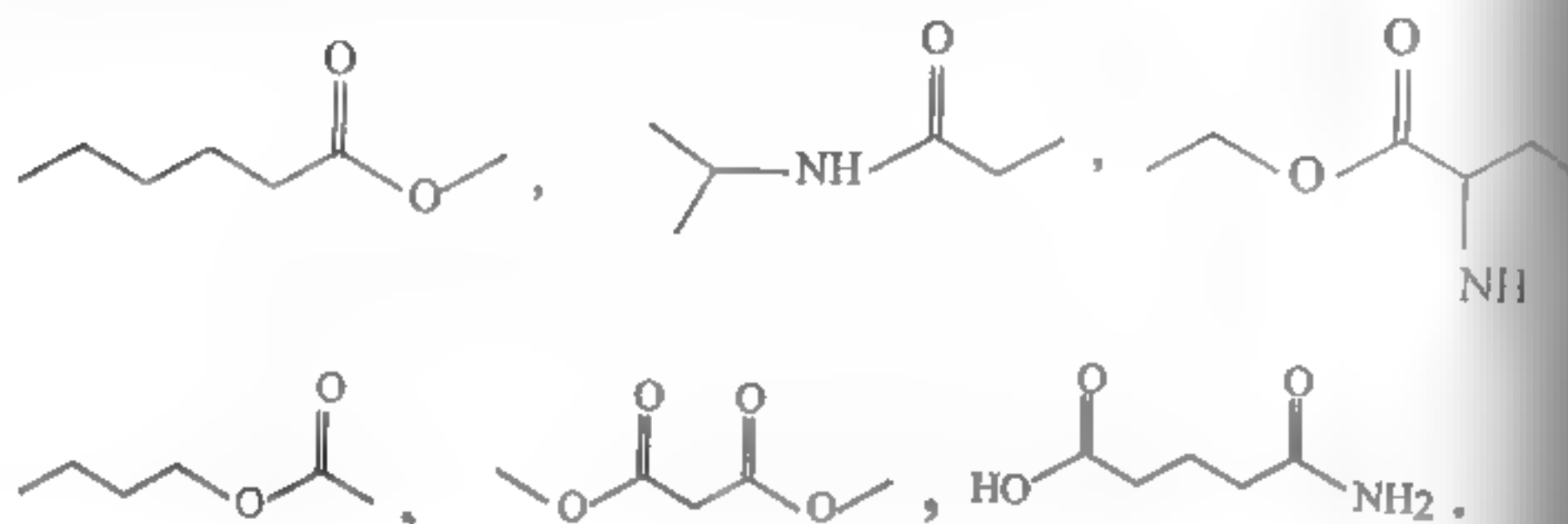
Amiidi happeline hüdrolüüs ei ole poorduv reaktsioon, sest happelises keskkonnas moodustub ammooniumkatioon, mis ei ole nukleofiil. Seepärast ei saa nende valmistada hapest ja amiinist (või ammoniaagist), nii nagu estreid hapest ja alkoholist.

Amiide saadakse karboksüülhappe derivaatidest ja need reaktsioonid on kõik nukleofiilse asenduse tüüpi:

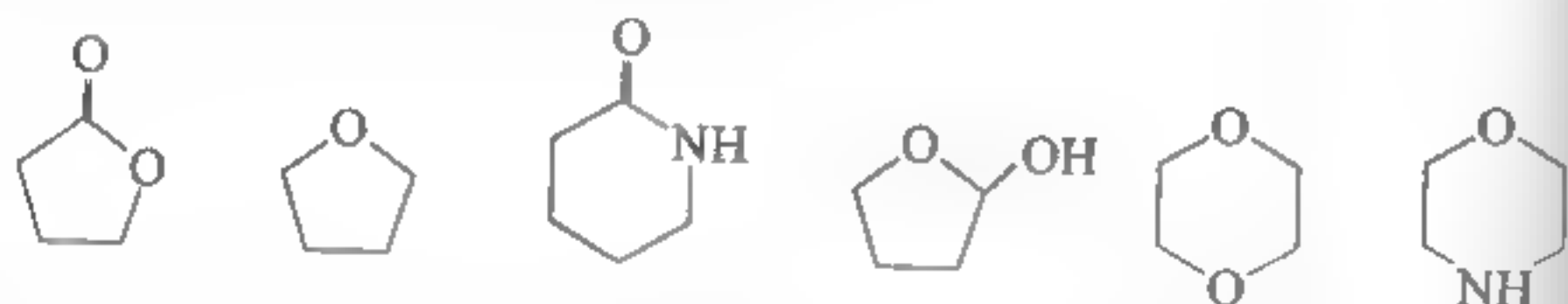


ÜLESANDED

- Kirjuta struktuurivalemid: n-butüülatsetaat, 2-propüülbutanaat, pentaanamiin, ammoniumbutanaat, N-etiülpropanamiin. Millised ained moodustuvad nende ühendite hüdrolüüsil?
- Nimeta ühendid:
Millised ained moodustuvad nende hüdrolüüsil? Millistest ainetest saaks neid valmistada?



- Nimeta järgmiste ühendite aineklassid! Millised neist ainetest hüdrolüüsuvad? Mis moodustub nende hüdrolüüsil?



- Miks on estrite happeline hüdrolüüs pöörduv, leeliseline aga mitte?
- Amiidide ja estrite hüdrolüüsi saab läbi viia nii happe kui ka leelise toimel. Kumb neist on katalüsaator, kumb reagent? Miks?
- Milleks on vaja katalüsaatorit estrite ja amiidide hüdrolüüsil? Milles seisneb katalüsaatori roll nendes reaktsioonides? Milline on katalüsaatori roll estri sünteesimisel? Milliseid katalüsaatoreid kasutatakse estrite valmistamisel?
- Milline on pentanooli minimaalne kogus 130 g pentüülatsetaadi sünteesimiseks?

- Milline on leelise minimaalne kogus 7,8 g dietüülbutaandiaadi täielikuks lahustamiseks?

Kirjuta tabel vihikusse ning täida. Kirjuta, milliseid aineid on tarvis, et läbi viidud süntees. Kui reaktsioon ei toimu lihtsal viisil, tõmba lahtrisse kriips.

Saadus	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{RCOR}' \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{COH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{O}^- \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{RCNR}'_2 \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{RC}-\text{Cl} \end{array}$				
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{RCOR}' \end{array}$	x			
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{RCOH} \end{array}$		x		
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{RCO}^- \end{array}$			x	
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{CNR}'_2 \end{array}$				x

- Vaatle estri molekuli ehitust ning tee järeldused estrite hüdrolüüsuse või hüdrolüüsuse kohta. Kuidas hindad estrite lahustuvust veele? Võrdle oma järeldusi andmetega orgaaniliste ainet füüsikaliste konstantide tabelis (mõnede lihtsamate estrite jaoks on seal andmed toodud). Milliste ainet lahustamiseks võiksid estrid sobida?

9.5. ESTRITE ESINDAJAID

Estreid on erakordselt palju. Suur hulk estreid esineb looduses, kuid inimesel on loonud ka palju selliseid estreid, mida looduses ette ei tule.

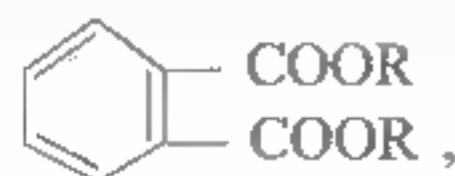
Etüülatsetaat (etüületanaat) ja **butüülatsetaat** (butüületanaat) leiavad suurtes kogustes kasutamist polümeersete ainete lahustitena, värvide ja lakkide valmistamisel ja samuti ka tööstuslikes protsessides segudest ainete väljalahustamiseks (ekstraheerimiseks).

Lühema süsivesinikahelaga hapete ja alkoholide estrid on tavaliselt meeldiva lõhnaga. Paljud neist kuuluvad puuviljade ja veini lõhnabuketti. Seepärast kasutatakse sagedasti sünteetiliste estrite segu karastusjookide ja kondiitritoodete valmistamiseks. Selliseid estreid nimetatakse vahel ka **puuviljaessentsideks**. Vaatame mõningaid estreid ja nende lõhnu (loomulikult pole tarvidust neid pähe õppida).

$\text{HCOOCH}_2\text{CH}_3$	etüülformiaat (etüülmetanaat)	rummi lõhn
$\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	butüülatsetaat	banaan
$\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	amüülatsetaat (pentüületanaat)	pirn
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_3$	etüülbütüraat (etüülbutanaat)	ananas
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	isopentüülbütüraat	pirn

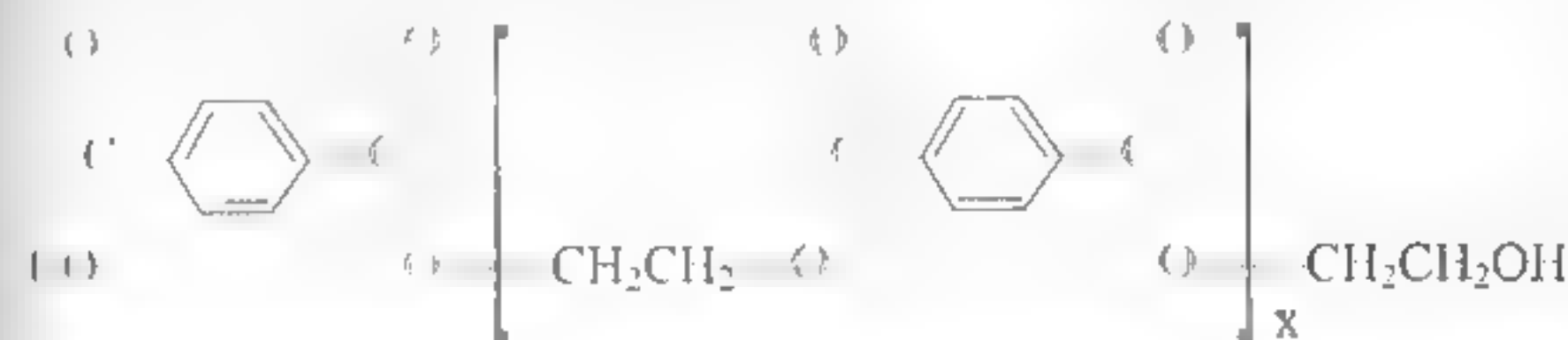
Hästi pika süsivesinikahelaga hapete ja alkoholide estrid ei ole lenduvad ega ole neil seepärast ka lõhna. Selliseid estreid nimetatakse **vahadeks**. Lenduvad vahad on materjalid, mis sisaldavad lisaks estritele ka vabu happeid, alkohole ja muid aineid. Taimelahud erituvad õhukese kihina taime lehtedele, okastele, viljadele (nt. õuntel) takistamaks liigset vee aurumist. Tuntud loomavaha on mesilasvaha. Seda valmistavad mesilased vahanaärmeis ning eritavad sellest kärgesid. Mesilasvaha peamine koostisosa on müristüülpalmitaat $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COO}(\text{CH}_2)_{29}\text{CH}_3$.

Mõned dihapete estrid on tarvitusel orgaanilises sünteesis ja keemiatööstuses. Ftaalhape (1,2-benseendikarboksüülhape) estrid



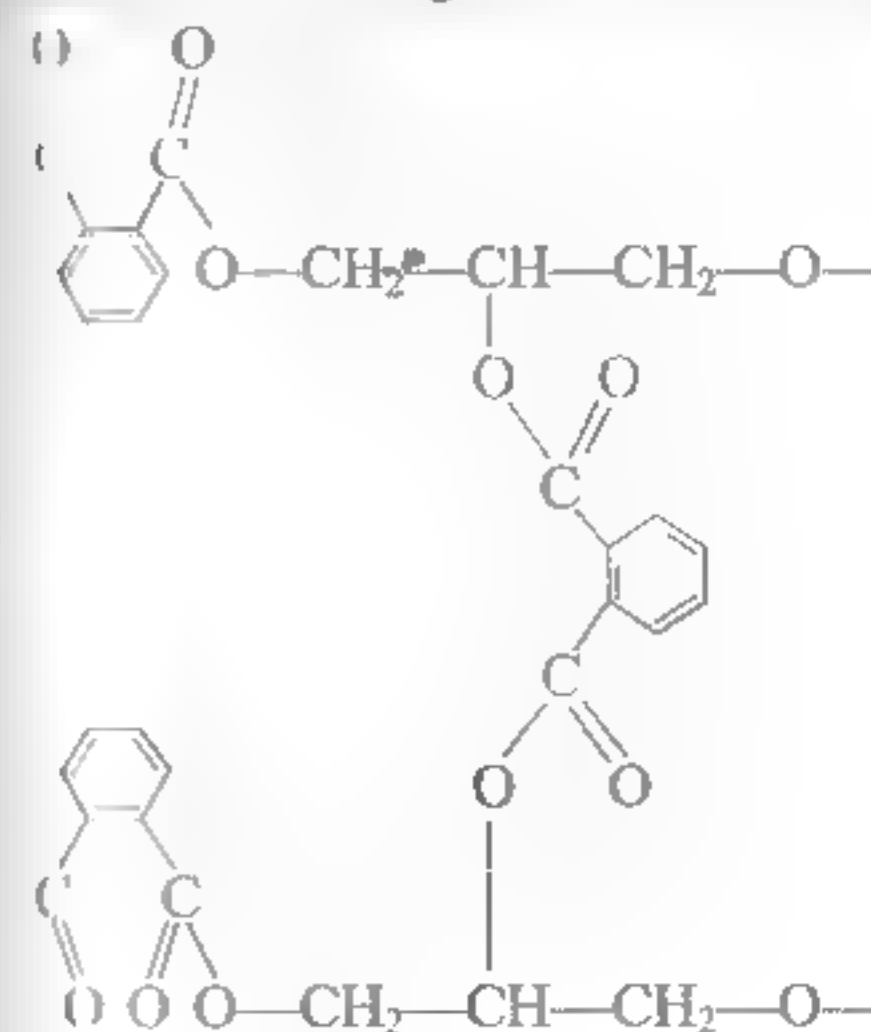
on ka dibutüülftaalat või dioktüülftaalat on sagedamini kasutatavad plastmasside pehmitajad. Neid lisatakse plastmassidele pehmenamiseks, rabeduse ja purunemise vähendamiseks. Samal ajal on dimetüülftaalat ja dibutüülftaalat kasutusel lahenditena, s.o. verdimevate putukate (sääskede, kihulaste) tõrjevahendina. Ka mitmehüdroksüülised alkoholid moodustavad estreid. Glütserooli (1,2,3-trihüdroksüpropani) estrid rasvhapetega kannavad nimetust **rasvad**. Neid kasutatakse põlvkondades õppetükis.

Tehnikas on suur tähtsus **polüestritel**. Need on polümeersed ained, mida harilikult saadakse dikarboksüülhapetest ja mitmehüdroksüülsetest alkoholidest kondensatsiooni teel. Tuntuim polüester on lavsaan (terüleen, dakroon), 1,4-benseendikarboksüülhappe (tereftaalhappe) ning etaandiooli polüester.



Lavsaanist valmistatakse sünteetilist kiudu ja sellest omakorda mitmesuguseid tekstiiltooteid.

Alküüdvaigud on samuti polüestrid, neid kasutatakse värvide, lakkide ja liimide valmistamiseks. Alküüdvaike saadakse ftaalhapest ning glütseroolist (glüftaalhappe või suurema arvu hüdroksüülrühmadega alkoholidest). Siis seotakse ahelad üksteisega ristsidemetega, mis annab materjalile kõvaduse.



glüftaalvaik

Pane tähele, et sarnaselt karboksüülhappe estri saamisele on see samuti kaalureaktsioon. Väävelhape on vajalik katalüsaatorina.

Kõik orgaanilised nitraadid on ebapüsivad. Kui molekulis on mitu nitraatirühma, toimub lagunemine plahvatusega. Seejuures kulgeb molekulisisene redoksreaktsioon: orgaaniline osa oksüdeerub CO_2 -ks ning veeks ja lämmastik reditseerub vaba lämmastikuni. Sellest siis suure hulga gaasiliste ainete teke, millele lisandub soojuse kiire eraldumine.

Ka nitritid on tuntud. Mõned nendest on kasutusel ravimitena.

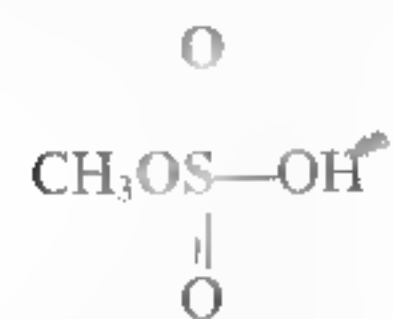
Nitroglütseriin (glütserooli trinitraat) on õline vedelik ja võimas ning lühkeaine, mis plahvatab ka pörutusest. Seepärast ei kasutata teda puhtal kujul, vaid temaga immutatakse mineraalipuru, puusütt või muid poorseid materjale, viisi saadakse dünaamiit.

Dünamüdi leiutamine (1867. a.) ja selle tootmine, samuti püssirohu valmistamine pani aluse Rootsi töösturi Alfred Nobeli (1833–1896) rikkusele. Kuna tema leiutist ei kasutatud sugugi mitte ainult õilsatel eesmärkidel, püüdis ta ühiskondlikku arvamust leevendada, pärandades osa oma varandusest Nobeli preemia fondiks. Esimest korda anti Nobeli preemia 1901. a., seda peetakse teadlase väärikumärgi ja jani töö kõrgeimaks tunnustuseks.

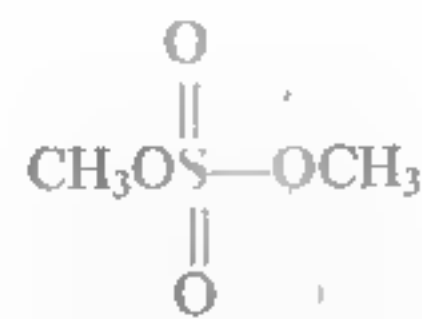
Nitrotselluloos moodustub tselluloosi töötlemisel lämmastikhappe ja väävelhappe seguga. Valides reaktsiooni tingimusi, võib saada erinevalt „nitreeritud“ tselluloosi (1–3 nitraatirühma ühe glükoosijäägi kohta). Nitrotselluloos lahustub orgaanilistes lahustites.

Madalama lämmastiksisaldusega nitrotselluloosi kasutatakse nitrotselluloosilakkide valmistamiseks. Maksimaalselt nitreeritud saadust nimetatakse püroksooliks ja sellest tehakse püssirohtu ning lühkeaineid.

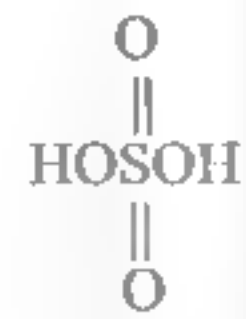
Sulfaate on kaks rida:



metüülsulfaat



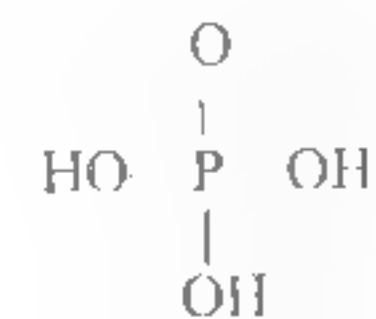
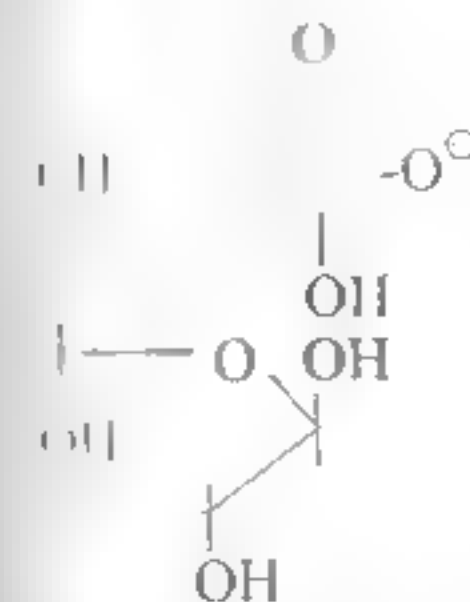
dimetüülsulfaat



väävelhape

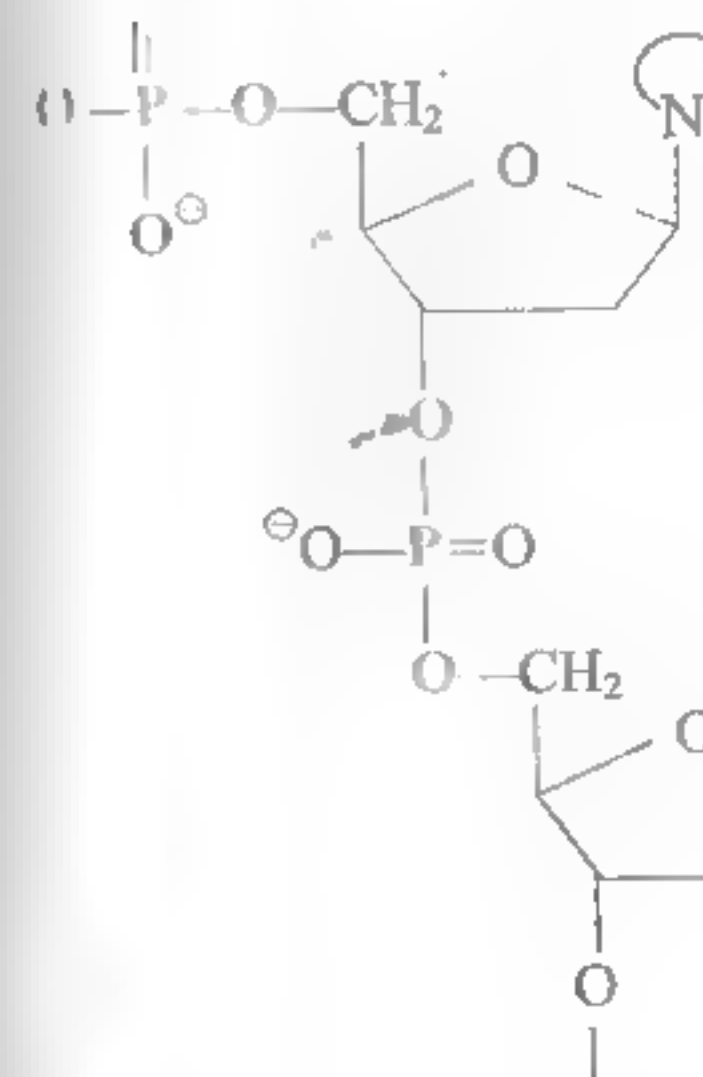
Väävelhappe estrid madalamate alkoholidega on väga mürgised, neid kasutatakse teiste ainete saamiseks.

Fosfaadid on elusorganismidele erakordselt tähtsad. Enamikku looduslikke ühenditeid võib vaadelda kui fosforhappe H_3PO_4 derivaate. Paljud rakkudes toimuvad reaktsioonid algavad orgaanilise ühendi - fosforhappe estri moodustumisega. Suur osa organismile vajalikust energiast saadakse glükoosi bioloogilisel lagunemisel. Selle paljuastmelise reaktsiooniahela esimeseks vaheühendiks on 6-fosfaat:

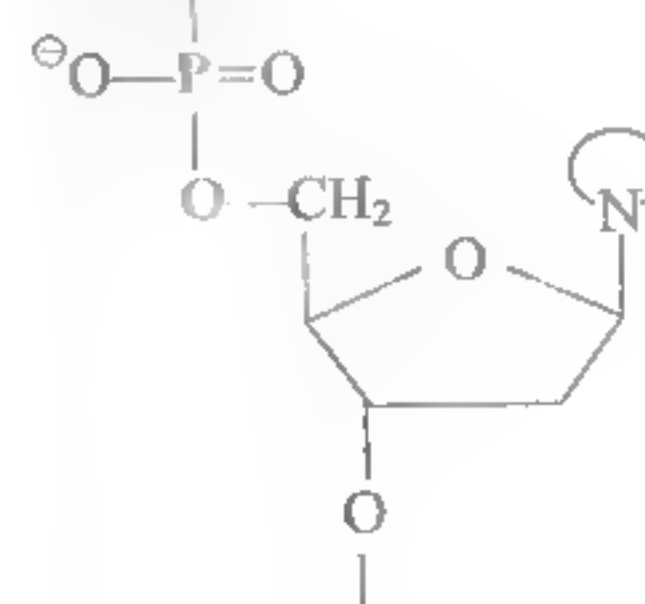


fosforhape

Nukleiinhapped on fosforhappe estrid. Nukleiinhappe „selgroog“ koosneb fosfaatahelaist. Sellega on seotud mitmesugused nukleiinalused – teatud aatomid sisaldavad heterotsüklilised ühendid, mida käsitleme p. 10.6.

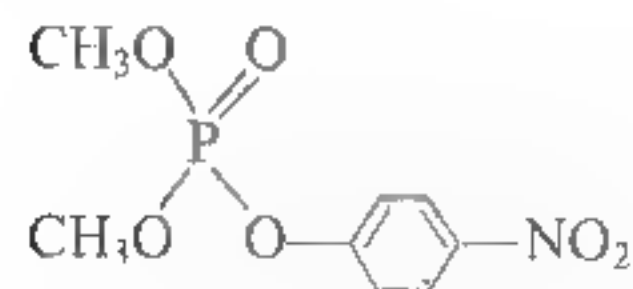


nukleiinalus

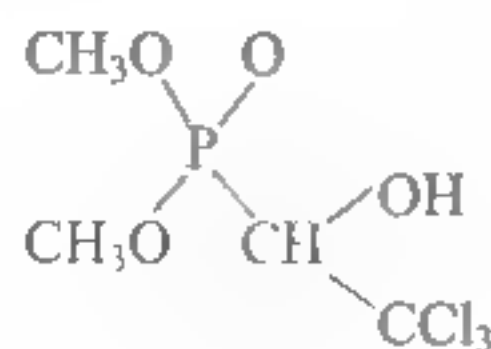


nukleiinalus

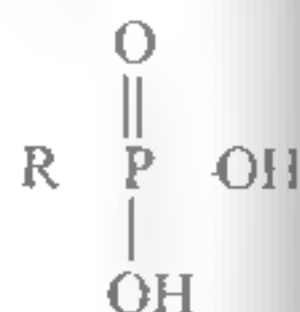
Mõned fosforhappe estrid on väga mürgised. Neid kasutatakse taimekahenditena putukate ja teiste parasiitide tõrjeks. Erinevalt kloororgaanilistest mürgistest (vt. p. 3.4.) lagunevad (hüdrolüüsuvad) orgaanilised fosforühendid kiiresti, jätmata kahjulikke jääkaineid. Muidugi on need ained ohtlikud ka inimesele ning nende kasutamisel tuleb olla äärmiselt hoolikas.



Metafoss



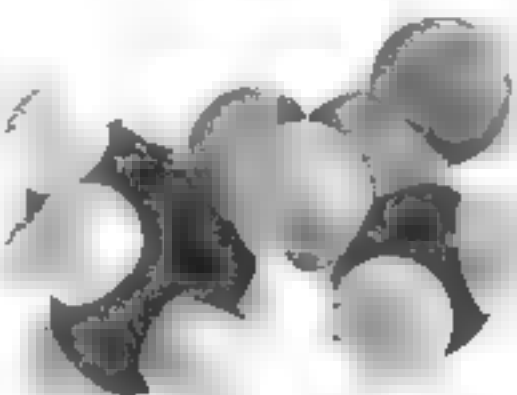
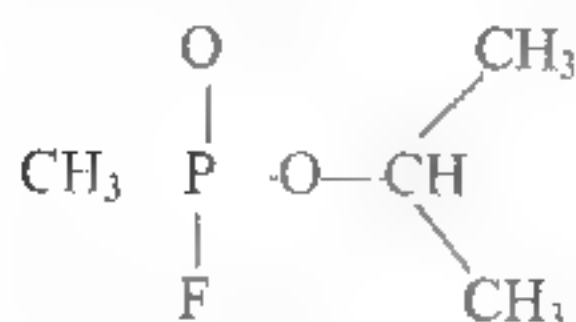
Klorofoss



Fosfoanhape

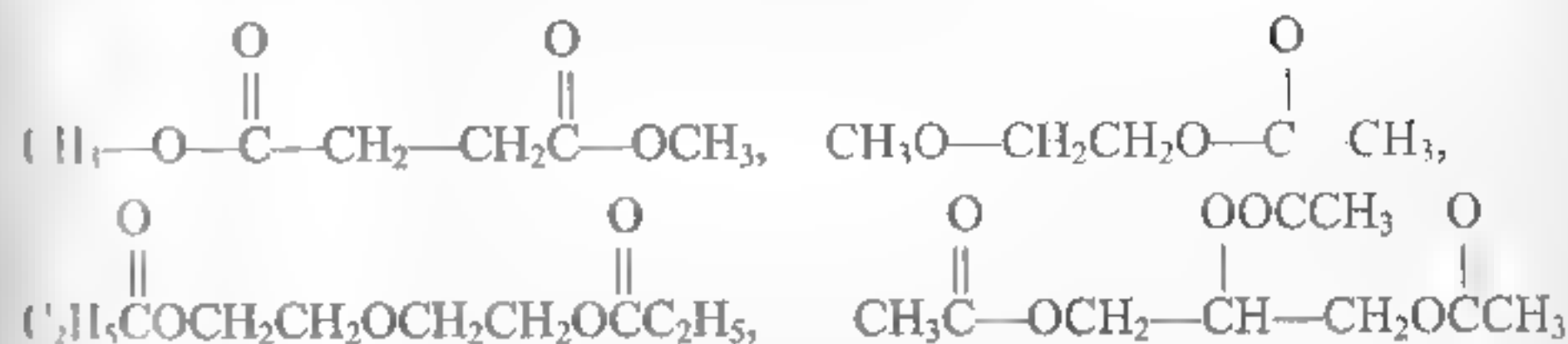
Pane tähele, et klorofoss ei ole fosforhappe, vaid fosfoanhappe ester. See on tõeline fosfororgaaniline ühend, sest fosfoanhappe molekulis leidub side süsinik-fosfor. Sellised ained on erakordselt mürgised, nende hulgas on ka tuntud sõjajärgsed, nagu näiteks tabuun, sariin, somaan jt.

Sariin, kontsentratsioon õhus 0,2 mg/l on inimesele tappev. Sariini ja tema sarnaste mürgainete väikesed molekulid tungivad läbi naha ja rakuseinte. Nad kahjustavad närvisüsteemi, kutsudes esile kiire surma.



III ESANDED

1. Millistest ainetest saab valmistada järgmisi ühendeid:



Milline erinevus on polümeerisatsiooni ja polükondensatsiooni vahel?

2. Millised võiksid olla lavsaani lahtained? Tööstuses peetakse otstarbekohasemaks kasutada dimetüültereftalaati ja etaandiooli. Milles seisneb see reaktsioon? Kirjuta selle võrrand! Jäta meelde, et niisugust reaktsiooni nimetatakse omaheterostereerimiseks.

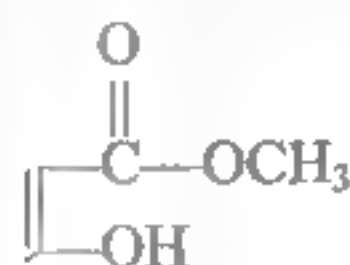
3. Võrdle lavsaani ja tselluloosi (puuvilla) ehitust ja tee järeldused nende hüdrolüüsuse kohta. Miks eelistatakse üha enam puuvillaseid rõivaid, kuigi need on kallimad?

Polüesterkiu (lavsaan) ja puuvilla eristamiseks soovitatakse töötlemist kas kontsentreeritud lämmastikhappega või 10 % naatriumhüdroksiidi lahusega. Lavsaan lahustub neis soojendamisel, puuvill aga mitte. Seleta neid nähtusi aine ehituse põhjal! Kuidas käituvad polüetüleen ja polüvinüülkloriid?

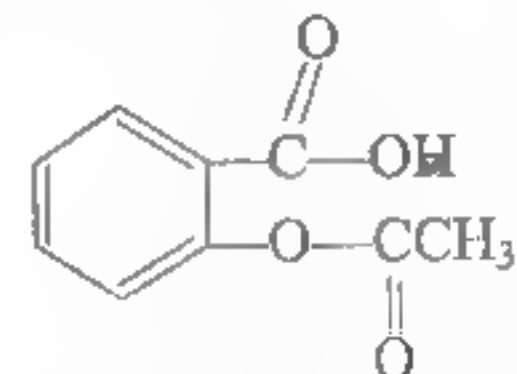
Kirjuta tselluloosi esterdamise reaktsioone (lämmastikhappega, etaanhappega). Millised ained tekivad nukleiinhappe hüdrolüüsil? Kirjuta reaktsioonivõrrandid ja näita, millised osakesed milliseid tsentreid ründavad?

Kirjuta metafossi ja klorofossi hüdrolüüsivõrrandid. Kõiki saadusi täpselt nimetada pole vajalik.

4. Milline võiks olla lihtne ja tõhus keemiline vahend sariini ohutuks tegemiseks? 5. Võrdle järgmisi aineid ja nende nimetusi:



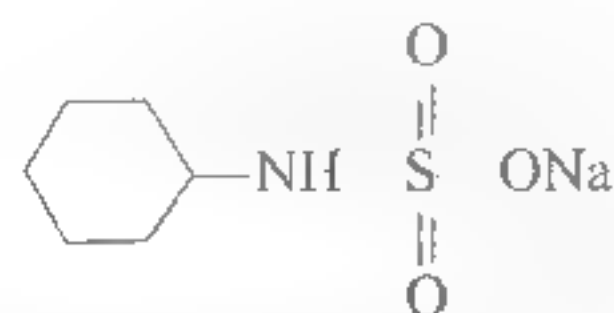
metüülsalitsülaad, lõhnaaine



atsetüül-salitsüülhape, aspiriin

Milline on salitsüülhape? Milline on atsetüülrühm? Millisest hapest on atsetüülrühm pärit?

11. Tuntud magusaine tsüklamaadi struktuur on järgmine:

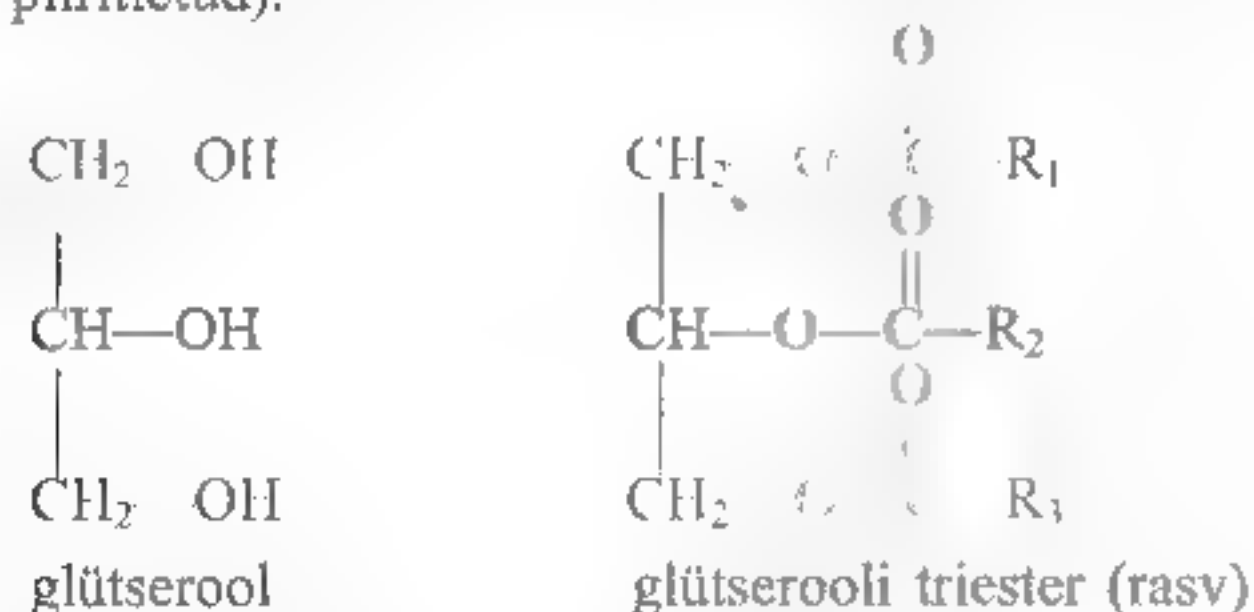


Mõtesta lahti see struktuur! Millise happe millise derivaadiga on tegemist?
12. Kirjuta PVB moodustumisreaktsioon! Miks on polüvinüülalkohol vees lahustuv, PVB aga ei lahustu?

9.7. RASVAD

Loomsed rasvad ja taimeõlid on materjalid, mis koosnevad suurest hulgast komponentidest. Põhilisteks koostisosadeks on neis rasvad.

Keemilises mõttes tähistab sõna *rasv* glütserooli (1,2,3-propaantriolistriestrit karboksüülhapetega (tegelikult rasvhapetega, kuid see termin ei ole täpselt piiritletud).



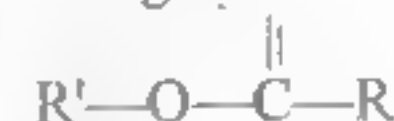
Karboksüülhapped alküülrühmadega R_1 , R_2 ja R_3 võivad olla ühesugased ($R_1 = R_2 = R_3$) või erinevad ($R_1 \neq R_2 \neq R_3$).

Laboratooriumis võib valmistada suvalise karboksüülhappelise koostisega rasvasid. Looduslike rasvade karboksüülhappejäägid on (väga harvade eranditega) hargnemata ahelaga ning paarisarvulise süsiniku aatomite arvuga. Looda, et iga rasvhapped võivad olla küllastunud või küllastumata. Küllastumata rasvhapetes on esimene kaksikside karboksüülrühmast eraldatud seitsme metüleenrühma, s.o. ($-\text{CH}_2-$)-rühmaga ja järgmised, kui neid esineb, on omavahel eraldatud ühe metüleenrühmaga. Kaksiksidemed on kindlasti *cis*-geomeetriaga.

Enamlevinud rasvhapped

Nimetus (sulgudes) ja nimetus	Valem	Peamine allikas
butüürhape (võihape)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$ (C_4)	piimarasv
palmitiinhape	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$ (C_{16})	loomsed ja taimsed rasvad
steariinhape	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$ (C_{18})	loomsed ja taimsed rasvad
oleiinhape	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ (C_{18})	loomsed ja taimsed rasvad
linoolhape	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ (C_{18})	taimeõlid
leenhape	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ (C_{18})	linaõli

Rasvasid nimetatakse ka triglütseriidideks, kuid õigem oleks neid nimetada nii triestrid kunagi:



alküül-(karboksül)-aat ehk glütserüül-(karboksül)-aat

HEKS:



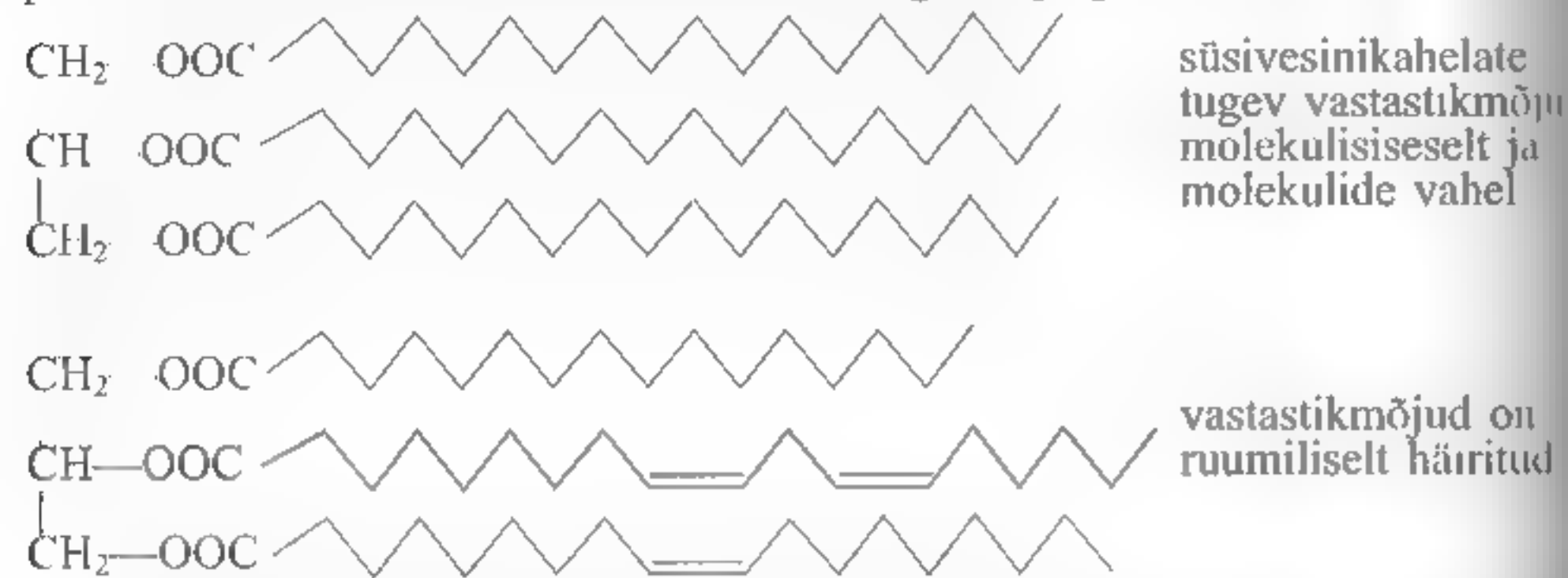
tristearaat



glütserüülpalmit-ole-stearaat

Rasva molekuli ehituse vaatlus näitab, et rasv peab olema väga hüdfoobne. Lõepoolest, rasvad ei märgu veega ega lahustu vees. Nad lahustuvad orgaanilistes lahustites (eetris, bensiinis, ka alkoholis).

Puhas individuaalne rasv kristalliseerub ning tal on kindel sulamistemperatuur, kuid tavaliselt on tegemist segumaterjalidega. Seepärast saab rasvade puhul kõnelda vaid pehmenemistemperatuurist. Rasvade agregaatolek sõltub nende koostisest kuuluvatest rasvhappe alküülrühmadest. Küllastunud rasvhapetest moodustatud rasvad on toatemperatuuril tahked, küllastumatused struktuuris muudavad need rasvad pehmemaks või lausa vedelaks. Seda aitab selgitada järgnev struktuuride võrdlus.



Maismaaloomade rasvad (veise-, lamba-, searasv) on tavalistel tingimustel tahked, mereloomade rasvad (hülge-, vaalarasv) aga vedelad. Ka enamik taimerasvade (taimeõlid) on vedelad. Looduslikus rasvas on peale muude lisandite ka suhteliselt väga erinevatest individuaalsetest rasvadest. Igaüks neist võib sisaldada üheskoos ühte või erinevaid rasvhappe jääke. Analüüsimisel on lihtsam kindlaks teha rasvhappeid ja nende suhtelist sisaldust, seepärast iseloomustatakse rasvasid nende rasvhappelise koostisega.

Rasv	Happed (keskmine sisaldus %)				Märkused
	palmit-	stear-	ole-	linool-	
veiserasv	27	24	43	2	
searasv	30	15	45	5	
või	25	10	35	vähe	suur hulk madalamaid rasvhappeid
kalamaksaõli	8	1			85 % mitmesuguseid küllastumata happeid
oliiviõli	8	3	78	8	
päevalilleõli	9	—	33	40	
linaõli	4	5	12	35	30 % linoleenhapet

Rasvade keemilised omadused tulenevad estrirühmast ja karboksüülhappe ja alkoholi ehitusest. Küllastumata rasvad annavad pea kõiki kaksiksideme reaktsioone. Rasv kui ester hüdrolüüsib kas happetekatalüütiliselt või leelise toimega. Rasva leeliselisel hüdrolüüsil moodustuvad rasvhapete soolad, mida nimetatakse seepideks.

Küllastumata rasvad oksüdeeruvad õhu toimega nii, et kaksiksideme katkeb ja moodustuvad hapnikühendid (aldehüüdid, karboksüülhapped). Eriti hästi ja mitmekülgselt kulgeb rasvade lagunemine mikroobide toimega. Nii või teisiti tekivad ebameeldiva lõhnaga ja mitte alati tervishäidlikud lisandid. Seda nimetatakse rasva küllastumiseks. Räästunud rasvad või neid sisaldavad toiduained ei kõlba süüa.

Seedimisel hüdrolüüsitakse toidurasvad ensüümide toimega rasvhapeteks ja glütserooliks. Need imenduvad seedetraktist ning edasi oksüdeeritakse neist suures osas süsinikdioksiidiks ja veeks. See protsess annab palju energiat. Rasv on väga tähtis energeetiline toitainet. Osa rasvhapetest ja glütseroolist kasutatakse organismi omaste rasvade sünteesiks. Liigne osa rasvhapetest, mida organism ära ei suuda kasutada, muudetakse rasvadeks ning ladestatakse. Seda protsessi nimetatakse rasvu ladestamiseks. Teatud rasvhappeid kasutab organism teiste vajalike ühendite sünteesimiseks. Inimene vajab mõnede eluliselt tähtsate ainete valmistamiseks linool- ja linoleenhapet, kuid ise ta ei suuda neid teha. Seepärast nimetatakse kahe või enama kaksiksidemega rasvhappeid asendamatuteks rasvhapeteks, nende saamise kindlustama õige toiduvalikuga.

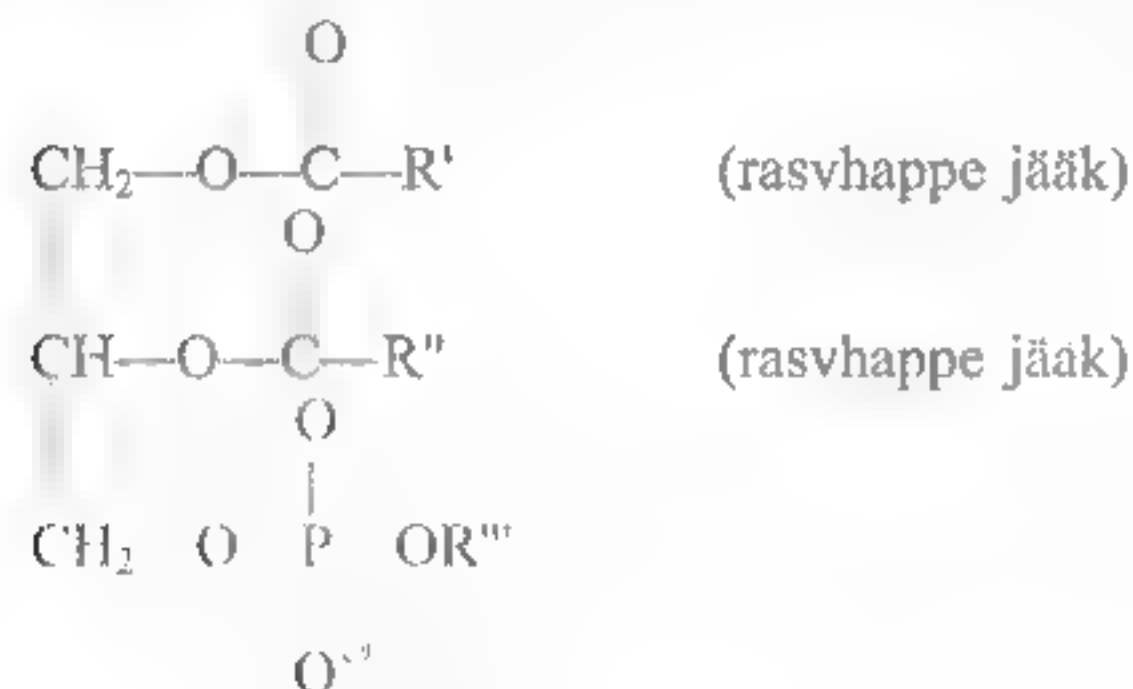
Rasvu kasutatakse peamiselt toiduainena, sest neil on suur toiteväärtus. Peale selle kasutatakse rasvu seebi tootmisel, lakkide, ravimite, kosmeetiliste vahendite tootmiseks. Rasvu saadakse loomsest ja taimsest toorainest. Loomsed rasvad sulatatakse või pressitakse välja kuumalt. Taimerasvad sisalduvad tavaliselt seemnetes. Neist eraldatakse õli kas kuumpressimisel või ekstraheerimisel (väljalahustamisel) orgaaniliste lahustitega.

Toiduks kasutatakse võid. Või sisaldab peale rasvade veel valke, sahhariide, vitamiine, orgaanilisi happeid ja soolasid, mis annavad võile iseloomuliku maitse, värvi ja lõhna. Või on väärtuslik toiduaine, kuna piimarasvad sisaldavad palju lühikese ahelaga rasvhappeid, mida omastatakse paremini ja kiiremini kui C₁₆ ja C₁₈ rasvhappeid.

Vedelad mereloomade rasvad ja taimerasvad ei ole toiduna kasutamiseks alati sobivad. Ka teatud tehnilisteks rakendusteks ei ole vedelad rasvad sobivad. Vedelaid rasvõlisid tahkestatakse küllastumatus vähendamise teel. Selleks on loodud kunstlik põhilist moodust. Hüdrogeenimisprotsessil küllastatakse kaksiksidemed vesinikuga katalüsaatori (tavaliselt Ni-pulber) juuresolekul. Probleemiks on katalüsaatori täielik eraldamine massist, sest nikliühendid on väga mürgised ja kantserogeensed. Teise mooduse järgi segatakse tahke ja vedel rasv ning viiakse läbi omaheterostereerimine. Küllastumata rasvhapped jaotuvad siis nii, et saadus on tavaliselt põlvnemuses mõõdukalt tahke (keskmiselt üks küllastumata rasvhappe jääk molekulis).

Tahkestatud rasvadest valmistatakse muu hulgas ka või asendajat, margariini. Margariinitoodete valmistamisel rasv emulgeeritakse (pihustatakse) vees, lisades stabilisaatoreid, vitamiine, värvi- ja maitseaineid.

Struktuurilt mõneti rasvadega sarnased, kuid omaduste ja bioloogiliste funktsioonide poolest rasvadest erinevad looduslikud ühendid on **fosfolipiidid** (fosfolipiidid). Kui rasvades on glütserooliga estriks seotud ainult rasvhapped, siis fosfolipiidides on ühe rasvhappe jäägi asemel mineraalhappe – fosforhappe jääk.



Tavaliselt on fosforhappe jääk veel mingi alkoholi ester, kusjuures alkohol süsivesinikosa sisaldab polaarset või isegi laenguga asendusrühmi. Nüüsi moodustuvad kahe pika hüdrofoobse „sabaga” ja väga polaarset „peaga” molekulid.



On olemas ka veidi teistsuguse ehitusega fosfolipiide, ka neile on omane pika hüdrofoobne osa ja hästi polaarne molekuli „pea”.

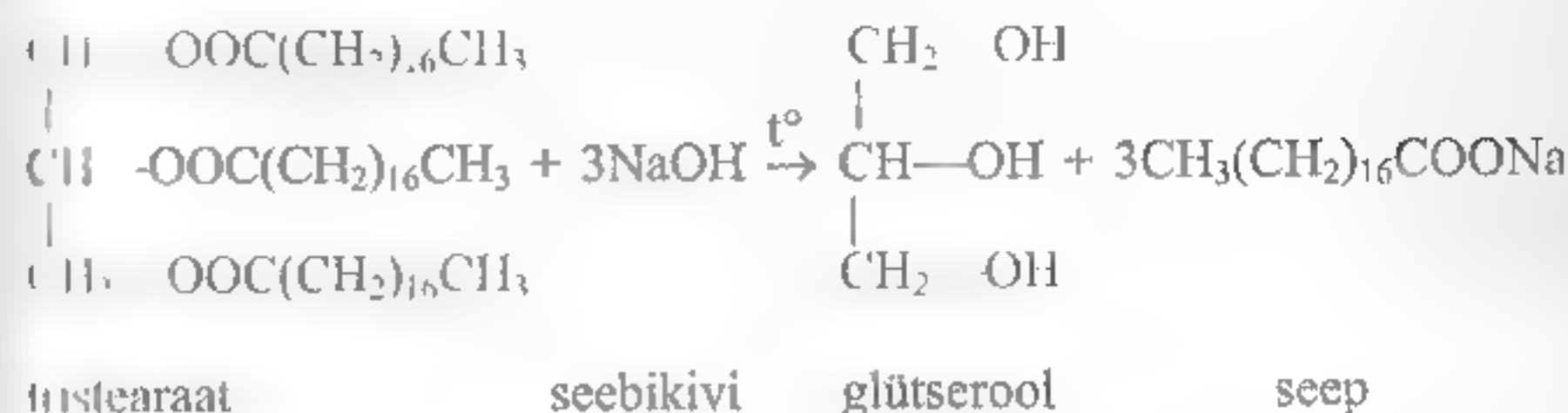
Fosfolipiidid on väga olulised rakumembraanide ehitusdetailid.

MARCELIN BERTHELOT [berteló] (1827–1907). Teda peetakse kõigi aegade suurimaks keemikuks. Omas erakordset töövoimet. Avaldas ca 3000 uurimust ja 60 raamatut keemiast, füüsikast, bioloogiast, agronoomiast, teadusajaloost, arheoloogiast, filosoofiast, pedagoogikast, lingvistikast, keemiatööstusest jm. Jõudis olla Prantsusmaa haridusminister ja valisminister. Kõige tunnustatum on ta orgaanilise sünteesi loojana. Muu hulgas andis lõpliku hoobi vitalismi vaadetele, sünteesides laboratooriumis looduslikke rasvu ja sahharide.



DETERGENDID

Vana vanaemad keetsid koduloomade rasvast seepi:



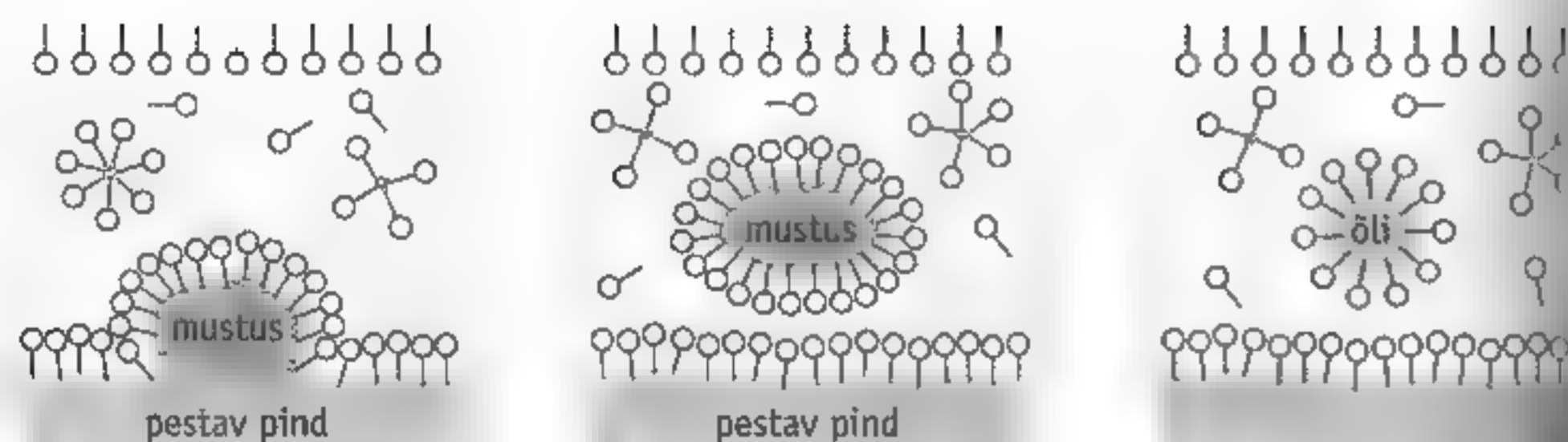
Sel põhjusel nimetatakse tänapäeval igasugust leeliselist hüdrolüüsi seebistamiseks. Väga ammu aegadel kasutati seebikivi asemel puutuhka, mis sisaldas leelise reaktsiooniga soolasid (näit. K_2CO_3).

Seebi molekulis eristame pikka hüdrofoobset süsivesinikahelat ja polaarset hüdrofiilset karboksülaatrühma:



Sellised ained on pindaktiivsed. Pindaktiivseid aineid, mis lahustuvad teataval määral, kasutatakse pesemisvahenditena ehk **detergentidena** (lad. k. *detergere* – puhkima, puhtaks puhkima). Pindaktiivsed ained kogunevad gaas-vedelik, vedelik-vedelik või vedelik-tahke aine piirpinnale ning orienteeruvad seal nii, et polaarne (hüdrofiilne) ots on pööratud polaarset keskkonda (vee) poole. Sel teel võivad pindaktiivsed ained mustuse osakesi pinnalt lahti kangutada (joon. lk. 158, A ja B) või õli vette pihustada (joon. lk. 158, C).

9



A

B

C

Et pindaktiivsus ja adsorptsioonivõime kasvab süsivesinikahela pikenedes, on mõjusad sellised pindaktiivsed ained, mille molekulis on 12 kuni 18 süsiniku aatomit. Edasisel süsinikahela pikenedes lahustuvus väheneb. Mitmete pindaktiivsete ainete rühma (karboksüülhapped, amiinid, alkoholid) puhul piirab pindaktiivsuse mõju aine vähene lahustuvus vees.

Suurema kontsentratsiooni puhul moodustab detergent kolloidlahuse.

Seep on niisiis üks vanemaid ja tuntumaid detergente. Tuleb silmas pidades vahel nimetatakse detergentideks vaid sünteetilisi pesemisvahendeid, mida vaatleme allpool. Seebil kui pesemisvahendil on mõned puudused. Karedas vees moodustuvad rasvhapete kaltsiumi- või magneesiumisoolad.



Need soolad ei lahustu vees ning sadenedes riidekiududele, takistavad pesmist. Ka seebi kulu suureneb.

Seep kui rasvhappe sool hüdrolüüsib osaliselt:

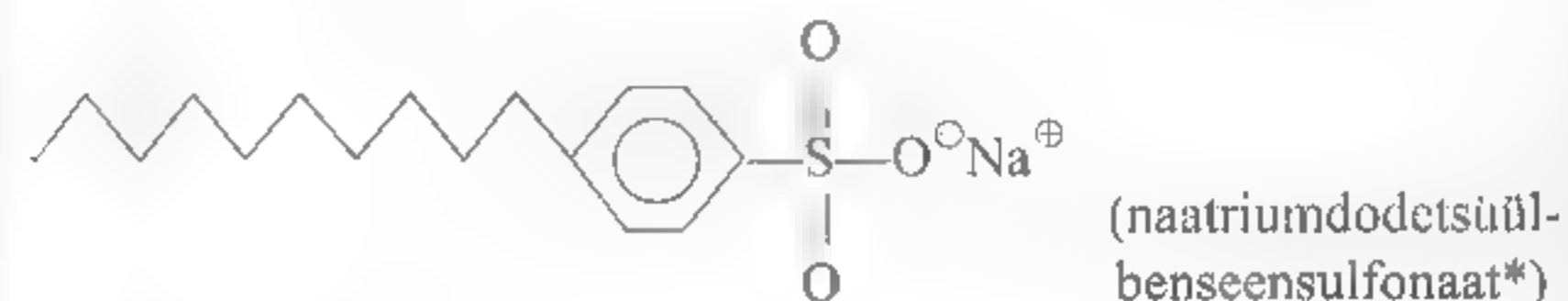


Seetõttu on seebi lahus leeliselise reaktsiooniga, mis ei olé soovitatav paljudes tekstiilmaterjalide (vill, siid jt.) pesemisel, eriti kõrgemal temperatuuril. Kuid juba 60–70 °C juures on seebi pesemisomadused parimad. Seebiga ei saa pesta ka happelises keskkonnas. Lõpuks, seebi valmistatakse ainetest, mida saaks kas vahetult või töödeldult toiduks kasutada.

Siis põjustel on hakatud väga laialdaselt kasutama sünteetilisi pesemisvahendeid (detergente). Kõige enam on levinud väävelhappe poolestrite soolad, näit. naatriumdodetsüülsulfaat (dodetsüül – C₁₂).



Hüdrofoobne süsivesinikahel võib olla väävliaatomiga ka vahetult seotud:



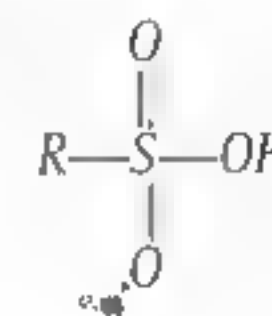
Selliste, väävelhapest tuletatud ühendite kaltsiumi- ja magneesiumisoolad on lahustuvad, mistõttu nende ainetega saab pesta ka karedas vees, isegi merevees.

Nad toimivad nii aluselises, neutraalses kui ka happelises keskkonnas, ei kahjusta kõrget temperatuuri ega kahjusta ka õrnu kangaid.

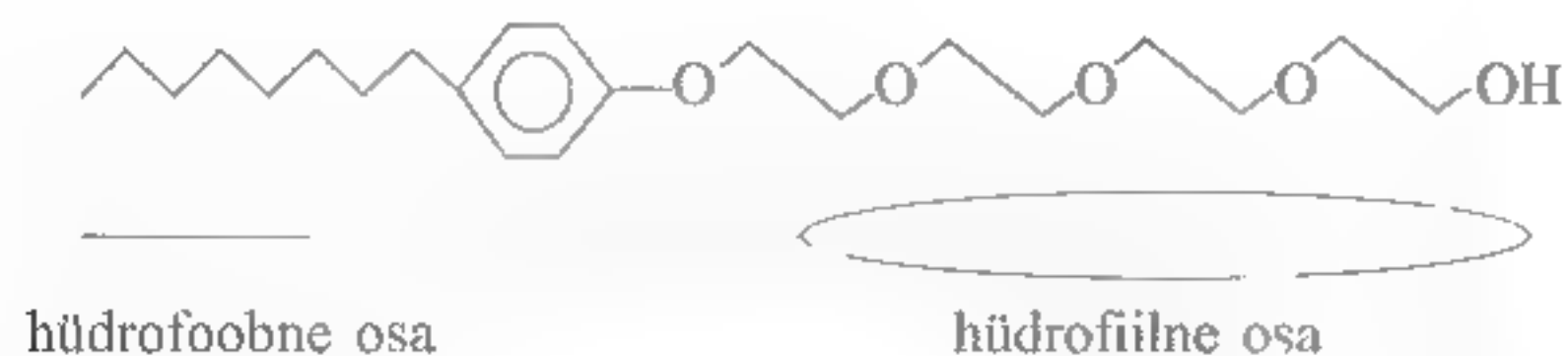
Need ained, nagu seebidki on **anioonaktiivsed** pesemisvahendid. Kasutatakse **katioonaktiivseid** detergente, näit.



Sulfoonaat on sulfoonhappe sool või ester. Sulfoonhappetes on süsinik-väävel (vrdl. fosfoonhapped, p. 9.6.).



9 ja mitteionogeenseid detergente, mis vesilahuses ei dissotsieeru, kuid annavad molekulidega nõrku vesiniksidemeid, näit.



Katsoonaktiivsed ja mitteionogeensed detergendid on üldiselt kallimad, mõneks otstarbeks eelistatud.

Müügil olevad pesemisvahendid (pesupulbrid, pastad, vedelikud) sisaldavad sünteetilist pindaktiivset ainet vaid 10–30 %. Lisatud on suurel hulgal nende aktiivsust tõstvaid elektrolüüte – naatriumpolüfosfaate (nt. $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$), mis aitavad toote hinda alandada. Veel on keemilisi ja optilisi pleegiteid, mustuse taassademist takistavaid aineid (karboksümetuülselluloos), vahutamist reguleerivaid aineid, täiteaineid, lõhnaaineid jm.

Sünteetilised pesemisvahendid, eriti hargnemata süsinikahelaga, lagundatakse veepuhastusseadmetes või ka veekogudes mikroorganismide poolt võrdlemisi kiiresti. Tõsisem keskkonnaprobleem on väga suurte fosfaadikoguste kandumine veekogudesse (olmereostus), mis kutsub esile ohtliku eutrofeerumise. Väljapääs oleks fosfaatidest loobumine ja veelgi parem, ainult vähesel hulgal lämmastiksisaldavate katsoonaktiivsete detergentide kasutamine. Paraku oleksid sellised efektiivsed pesemisvahendid nii kallid, et ei leiaks turgu isegi roheliselt mõeldva ühiskonnas.

ÜLESANDED

- Eespool (p. 9.7.) on toodud kahe rasva molekuli graafilised kujutised. (a) Nimeta need rasvad! (b) On nad toatemperatuuril vedelad või tahked? Loetle kõik sulle tuntud reaktsioonid, mida saab nende rasvadega läbi viia! (c) Kirjuta reaktsioonivõrrandid! (d) Kavanda nende ümberestendamise protseduur, et tekiks tahke rasv (keskmiselt üks küllastumata rasvhappe jääk molekulis)!

Kirjuta kõik isomeersed rasvad, mis on tekkinud stearhappest ja/või olehappest!

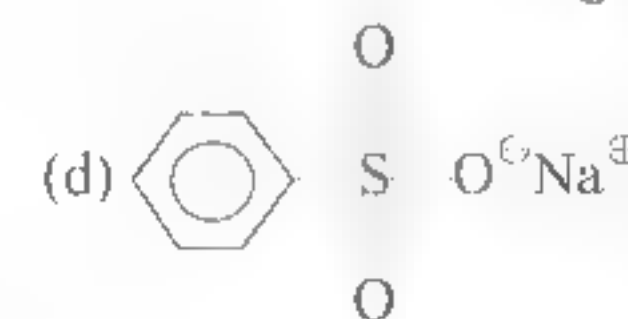
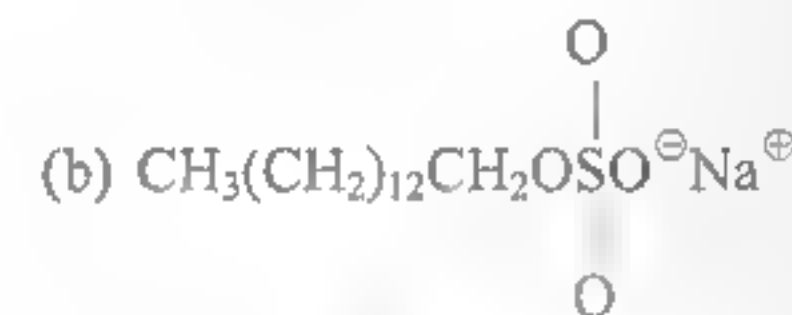
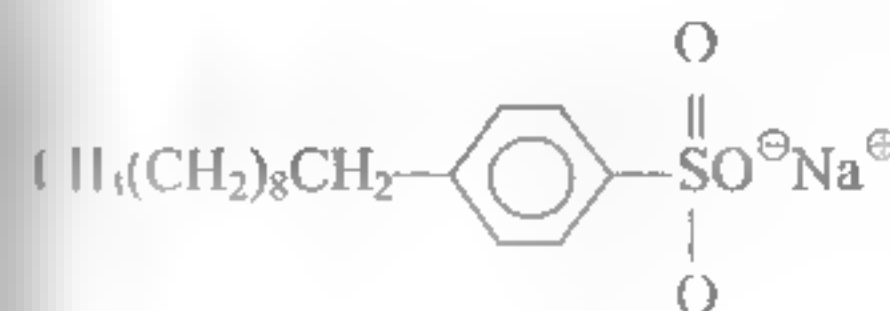
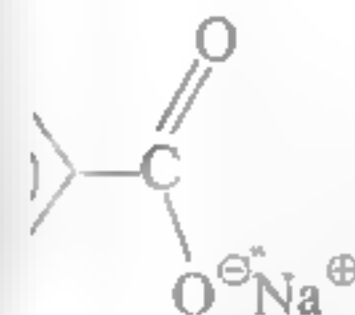
Tehnikas kasutusel olev rasva seebistamisarv võrdub kaaliumhüdroksiidi massiga milligrammides, mis kulub 1 g rasva seebistamiseks keetmisel suures ületulpas võetud kaaliumhüdroksiidi alkoholilahusega. Arvuta puhta tristearaadi seebistamisarv! Milleks on vajalik kaaliumhüdroksiidi liig?

Küllastumata iseloomustamiseks kasutatakse tehnikas rasva joodiarvu. See näitab joodi kogust grammides, mis kulub 100 g rasvas esinevate kaksiksidemete küllastamiseks. a) Arvuta puhta palmitolestearaadi joodiarv! b) Hinda (või arvuta), millised võiksid olla üles. 1 käsitletud rasvade joodiarvud! c) Linnarasva joodiarv on umbes 40, päevalilleõhl umbes 130 ja hülgerasval üle 160. Milliseid järeldusi võib teha nende rasvade koostise kohta? Tee oletusi, miks peab hülgerasv olema selline?

Linnapäeva margariinitooted on võiga väga sarnased. Millised keemilised erinevused on võil ja margariinil? Kumb on toitumise seisukohast väärtuslikum?

Milliste keemiliste katsetega võiks eristada: a) tripalmitaati ja oledipalmitaati; b) looduslikku vaha ja veiserasva; c) taimeõli ja mineraalõli (parafiinõli); d) naatriumpalmitaati ja naatriumdetsüülbenseenisulfonaati?

Millised alljärgnevatest ainetest on pindaktiivsed (kasutatavad detergendidina)?



Milline on seebi ülekulu 1 m³ pesuvee kohta karedusega 112 mg CaO/l, kui seeb sisaldab 65 % naatriumstearaati?

9.9. AMINOHAPPED

Aminohapped on karboksüülhapped, mille alküülrühmas on üks või mitu süsinikku asendatud aminorühmaga. Aminohapped on kindlasti kõige enam leitud aminoühendid. Neid leidub eranditult kõigis elusorganismides ning nad on inimese toidu ja loomasööda absoluutselt vältimatud koostisained. Enamik inimese vaevalt puutub kokku puhaste aminohapetega, küll aga ei möödu päevagi, kui kasutaks ühel või teisel viisil aminohapetest moodustunud polümeere. Nende hulgas on nii looduslikke kui ka sünteetilisi materjale.

Aminohappe nimetus moodustatakse tavalisel viisil:



NH₂

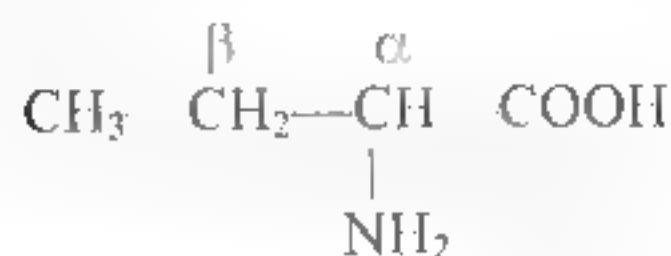
2-aminobutaanhape



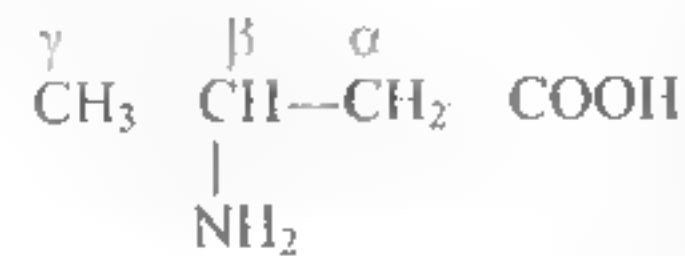
NH₂

3-aminobutaanhape

Biokeemias tähistatakse asendaja paigutust kreeka tähtedega (α, β, γ, ...) Seda vanem moodus on biokeemias sedavõrd kinnistunud, et me peame sellega arvestama. Pea meeles, et kreeka tähtedega märgitakse asendid alates karboksüülrühmale järgnevast süsiniku aatomist:



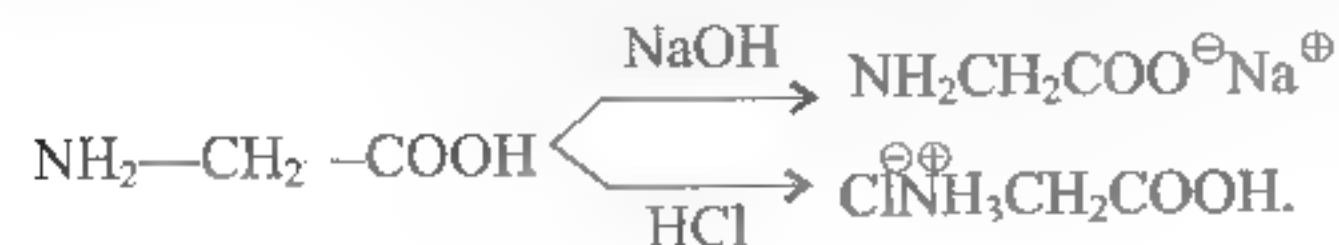
α-aminobutaanhape



β-aminobutaanhape

Aminohappe molekulis võib olla teisigi asendajaid.

Aminohappe keemilised omadused on määratud happe koostisesse kuuluvate funktsionaalsete rühmadega. Aminorühm põhjustab aminohappe aluselisi omadusi, karboksüülrühm aga happelisi omadusi. Kokku on aminohappel amfoteersed omadused ning aminohapped moodustavad soolasid nii aluste kui hapetega.



Aminohapped reageerivad samal viisil ka iseendaga, moodustades kaksikioone.



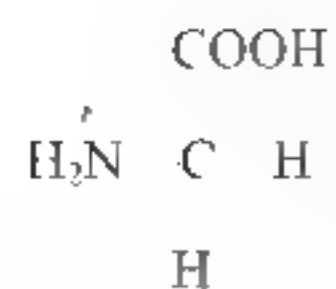
Aminohappe kaksikioonid on summaarselt neutraalsed (laenguta), kuid erinevate molekulide üksiklaengud tõmbuvad omavahel väga tugevasti. Seetõttu on puhaste aminohapped tahked kristalsed ained, mis ei lendu (soolad ju ei lendu!). Sellepärast ei kirjutata aminohapete valemeid kaksikiooni kujul, kuigi nii on õigem. Aminohapped lahustuvad hästi vees, kuid halvasti orgaanilistes lahustites. Neil on suhteliselt kõrge sulamistemperatuur (200–300 °C), kuid sulamisel tavaliselt lagunevad.

Leidub väga suurt hulka erinevaid aminohappeid. Mõningaid toodetakse suhteliselt suurtes kogustes polüamiidmaterjalide valmistamiseks. Ka looduses leidub mitmesuguseid aminohappeid, paljudel neist on oluline roll organismide elus. Eluks vajalike aminohapete hulgas eristub rühm kahekümnest aminohapetest, millest ehitatakse valgud. Neid nimetatakse *kodeeritavateks aminohapeteks*.

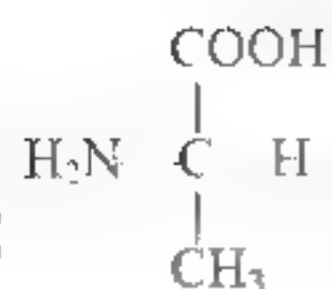
Valgude ehitamiseks on kakskümmend kodeeritavat aminohapet. Kodeeritavate aminohapete nimetamine on nad selles mõttes, et igaühel neist vastab geneetilises koodis teatav alfa-kood. Kuna valgud ehitatakse geneetilises koodis salvestatud informatsiooni kohaselt, võib piltlikult väljendudes öelda, et geneetiline kood „prinditakse välja” valgustena, kus tähtedeks on aminohapped. Valgu omadused tulenevad aminohapete järjestusest, seega on moodustunud sõnade tähendus üheselt ette määratud nende koodiga. Veel enamgi, täpselt ettemääratult (keemia seaduspärasuste kohaselt) moodustavad erinevad sõnad omavahel lauseid ja need omakorda pikemaid lauseid ja lauseid, kui niivõrd nimetada organismi elu- ja arenguprotsesse, mida realiseerivad ensüümid ja mõned muud valgud. Selles seisnebki üldine tõdemus, et geneetiline kood realiseeritakse ensüümide kaudu.

Kodeeritavad aminohapped on toodud lk. 164–165 asuvas tabelis. Loomulikult tuleb neid pähe õppida, kuid tähelepanelikku uurimist väärib see tabel küll. Kõigepealt pane tähele, et kõik kodeeritavad aminohapped on α-amino-aminohapped. Need erinevad üksteisest selle molekuliosa poolest, mis algab ahela kolmanda süsinikuga (β-süsinikuga).

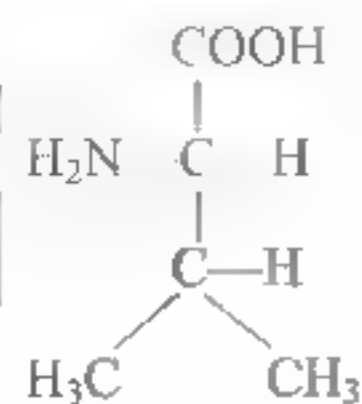
Kodeeritavad aminohapped



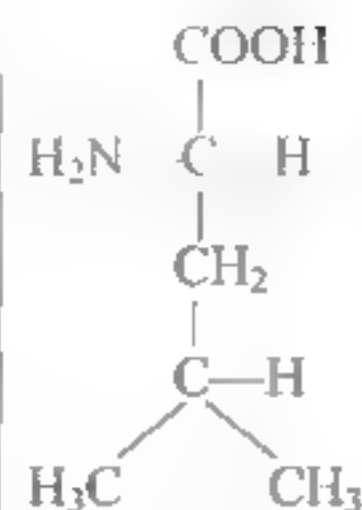
Glütsiin (Gly)



L-Alanin (Ala)

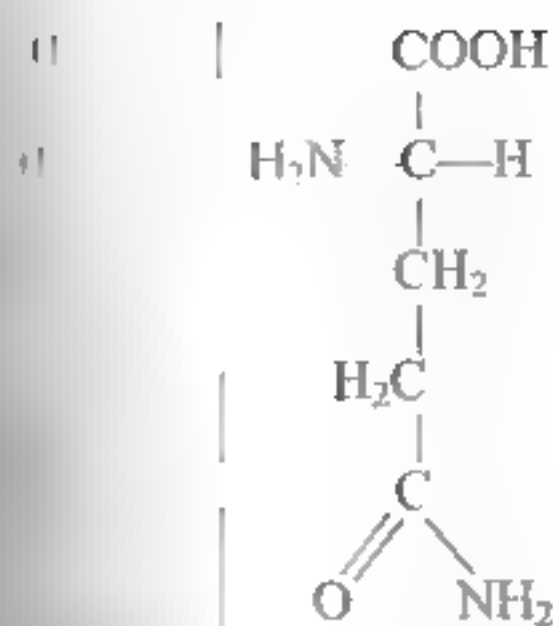


L-Valiin (Val)*

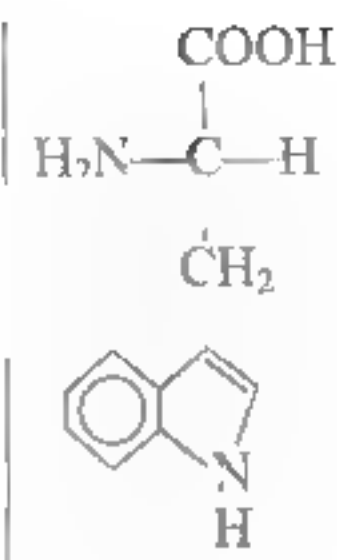


L-Leutsiin (Leu)*

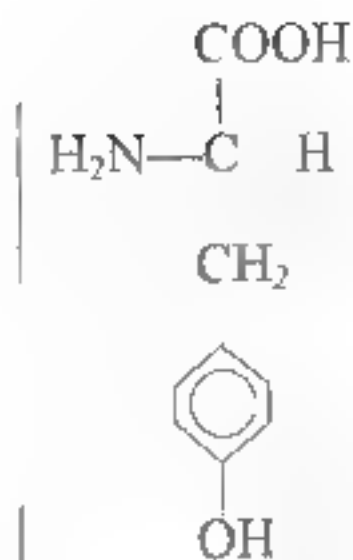
Leu...



L-Glutamiin (Gln)

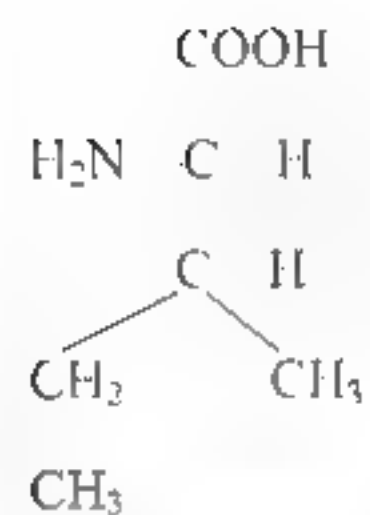


L-Trüptofaan (Trp)*

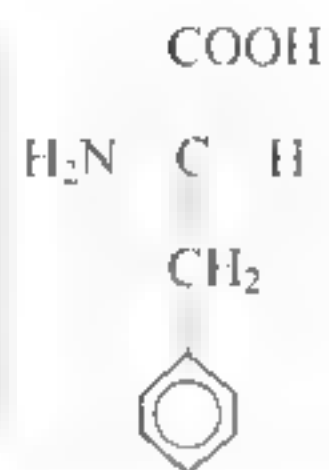


L-Türosiin (Tyr)

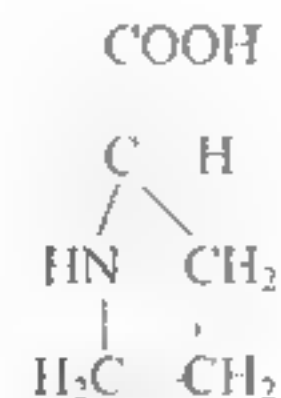
L-Türosiin



L-Isoleutsiin (Ile)*

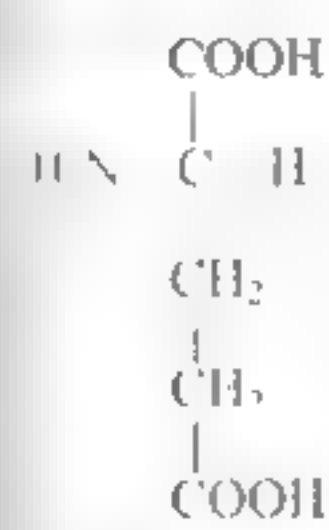


L-Fenuülalaniin (Phe)*

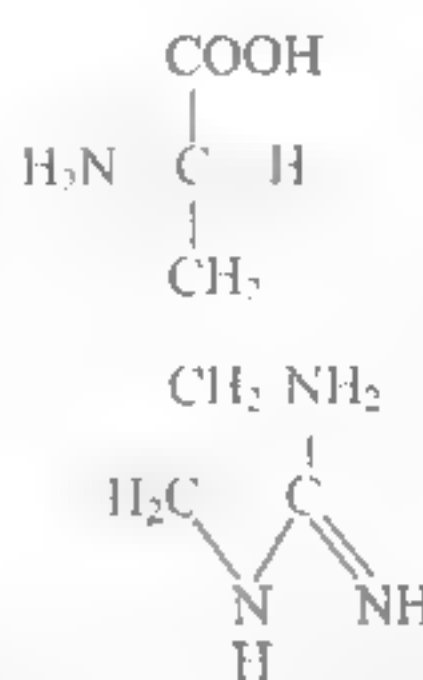


L-Prolin (Pro)

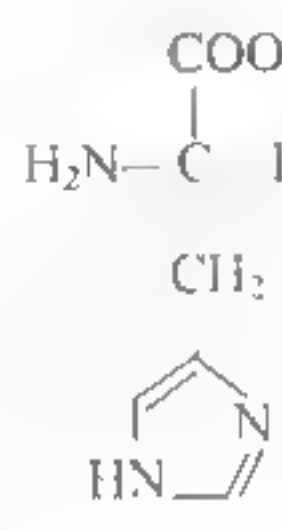
Proh...



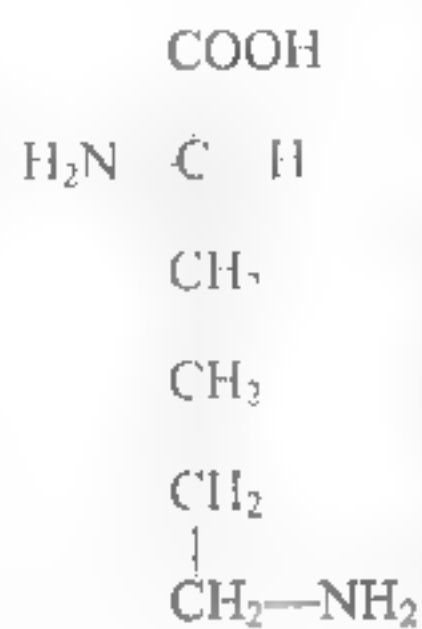
L-Glutamiin (Glu)



L-Argiin (Arg)

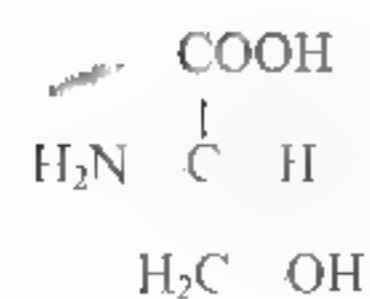


L-Histidiin (His)

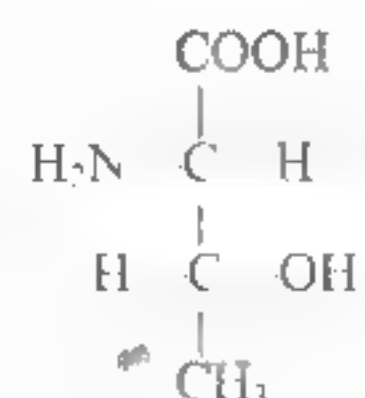


L-Lüsin (Lys)*

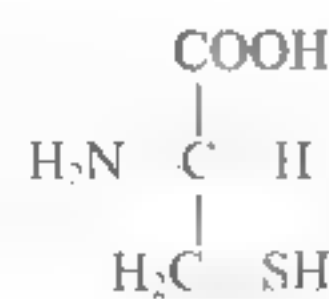
L-Lüsin



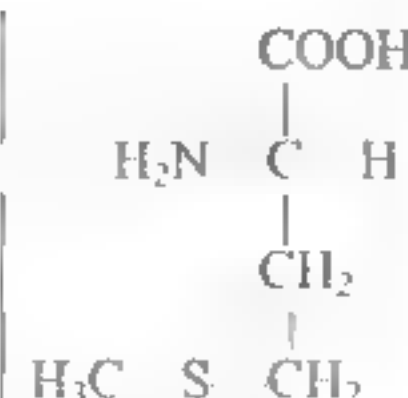
L-Serin (Ser)



L-Treonin (Thr)*



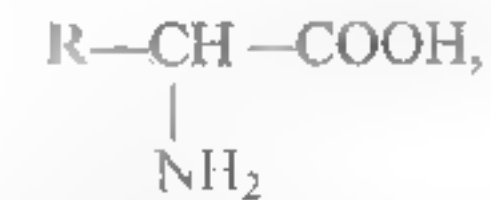
L-Tsüstein (Cys)



L-Metioniin (Met)*

Met...

Nii võime kirjutada



Siin asendusrühmal R on tabelist ilmnenu tähendus. R=H glutsiinis (Gly), R=HO-CH₂- seriinis (Ser), jne. See tähendab, et real aminohapetel on hüdrofoobseid rühmi, osa neist rühmadest on polaarne, et real aminohapetel on hüdrofoobseid rühmi, osa neist rühmadest on polaarne, et real aminohapetel on hüdrofoobseid rühmi, osa neist rühmadest on polaarne. Mõnedel (näiteks Lys) on mitu aminohapet ning on seetõttu aluselised. Kaks aminohapet (Met, Cys) sisaldavad väärkühkümne kodeeritava aminohappe struktuuri esmapilgul kummalised

(1)

$$n \text{ H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_5\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{array} \longrightarrow \left[-(\text{CH}_2)_5\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{NH} \end{array} - \right]_n + n\text{H}_2\text{O}$$

aminokaproonhape,	nailon-6
enneb tegelikult tsüklilise	
unidi, kaprolaktaami kujul	

Alumiini ja dihappe polükondensatsioonil

$$n \text{ H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2 + n \text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH} \rightarrow$$

hüksametüleendiamiin	adiphape
----------------------	----------

nailon-6,6

Varem tegime selgeks, et amiidi tüüpiline reaktsioon on hüdrolyüs. Vesikeskkonnas moodustub amiid lihtsal viisil happest ja aminist. Reaktsiooni tasakaalu on võimalik nihutada vee pideva kõrvaldamisega reaktsioonisegust. Näiteks on 6,6 tootmisel laetakse autoklaavi võrdsed molekulaarsed hulgad 1,6-heksaandiamiini (heksametüleendiamiini) ja heksaandihapet (adiphapet). Autoklaav kuumutatakse ning temperatuur tõstetakse 270–280 °C juurde. Seejuures tõuseb rõhk kiiresti 20 atmosfäärini. Kõrge temperatuur ja rõhk soodustavad reaktsiooni. Autoklaavist pidevalt veeauru välja, hoides rõhku alul 20 atm juures, lastes siis langeda normaalarõhuni. Protsess kestab mõned tunnid ja selle käigus moodustub polümeer molaarmassiga 10 000–15 000. Saadus töödeldakse seejärel mündkiuks.

Valkude koostises võib leida veel mõningaid aminohappeid (näit. 4-roksüproliini jt.), kuid organism ei kasuta selliseid aminohappeid valgu ehitamiseks. Need aminohapped moodustuvad valgus hiljem, selle modifitseerimise käigus. Need on organismile vajalik valgusomaduste, näiteks stabiilsuse parandamiseks.

Polüamiidid on polümeerid, mille põhiahelas kordub amiidrühm ($-\text{CO}-\text{NH}-$). Polüamiid võib moodustuda aminohappe molekulide kui monomeeride polakondensatsioonil.

9 tekstilitööstuses Nailon-6,6 sunteesis esmakordselt W H. Carothers suurfirma Pont de Nemours & Co" laboratooriumis USA-s 1935. a. See osutus paljutõotavaks kiudmaterjaliks ning läks tootmisse 1938. a. Aastal 1939 tulid nailonsukad mööda USA-s ning siis vallutasid väga kiiresti kogu maailma. Nailonsuka silmad jooksnud üles nii kergesti kui seni kasutatud siidsukkadel. Algul pakutigi neile tootele tehniliseks nimetuseks *norun* (*no run* ~ ei jookse maha), kuid lõpuks nimetuse *nylon* juurde. Kuna nailon-6,6 oli patenteeritud Du Ponti firma poolt, siis gasid kogu maailmas sarnaste polüamiidmaterjalide palavikulised otsingud. Saksamaal töötas „I.G. Farbenindustrie" välja nailon-6, selle tootmine algas 1939. aastal. Pärast Teist maailmasõda hakati nailon-6 tootma paljudes maades, kuna nüüd ei ole see vaba patendipiirangutest. Nõukogude Liidus kandis nailon-6 nimetust *капрон*. Saksamaal *perlon*, endises Saksa DV-s *dederon*.

Tööstuslikud polüamiidid (nailonkiud) on vähe hügrooskoopsed (vaata keemilist struktuuri!), seepärast ei ole nailonkiust esemeid nii tervislik kanda kui villast või puuvillaseid. Nailonkiud on toatemperatuuril keemiliselt küllaltki püsiv kiud, kuid liste ja tugevasti lahjendatud hapete suhtes ega lahustu õlides ja bensimis, kuid lahustub siiski mõnedes orgaanilistes lahustites, näiteks atsetoonis. Iseloomulik nailonkiu madal kuumuskindlus. Mõned nailonkiud sulavad juba 160 °C juures. Üsna mõeldaval temperatuuril, isegi 70 °C juures, hakkab nailon õhuhapniku toimel oksüdeeruma, ka leeliselise hüdrolüüsi toimub sel temperatuuril märgatavalt. Kuigi neis tingimustes nailonist riideese ei lagune tervenisti, katkevad polüamiidahelad mitmest kohast, mis teeb kiud rabedaks ning lõpuks kutsub esile eseme lagunemise.

Bioloogiliselt olulisi ühendeid, kus aminohapped on seotud amiidsidemega, tavatsetakse nimetada **peptiidideks**. Enamasti on siis tegemist α-aminohapetega. Peptiidi molekulis olevat amiidrühma nimetatakse biokeemias **peptiidsidemega**. Kaks aminohapet moodustavad dipeptidi, kolm tripeptidi. Kui aminohapete arv tõuseb üle kümne, räägitakse **polüpeptiididest**. Peptiidsidemega ühinenud aminohappejääkidest koosnevat ahelat nimetatakse **peptiidahelaks**. Peptiidahel on harva lihtsalt lineaarne, kuid võib olla ka tsükliline. 2–10 aminohappejäägist koosnevat peptiidi nimetatakse **oligopeptiidideks**. Oligopeptiidide hulgas on organismis mitmeid olulisi ühendeid – redoksfaktor glutatioon, antibiootikum gramiitsidiin, hormoon vasopressiin ja oksütotsiin, ravimeid ja ka ohtlikke mürgaineid.

Polüpeptiidide hulka kuuluvad ka valgumolekulide polüamiidahelad. Need on moodustunud kodeeritavatest või neile vastavatest α-aminohapetest. Aminohappejääkide arv valgu peptiidahelas on tavaliselt 70–100.

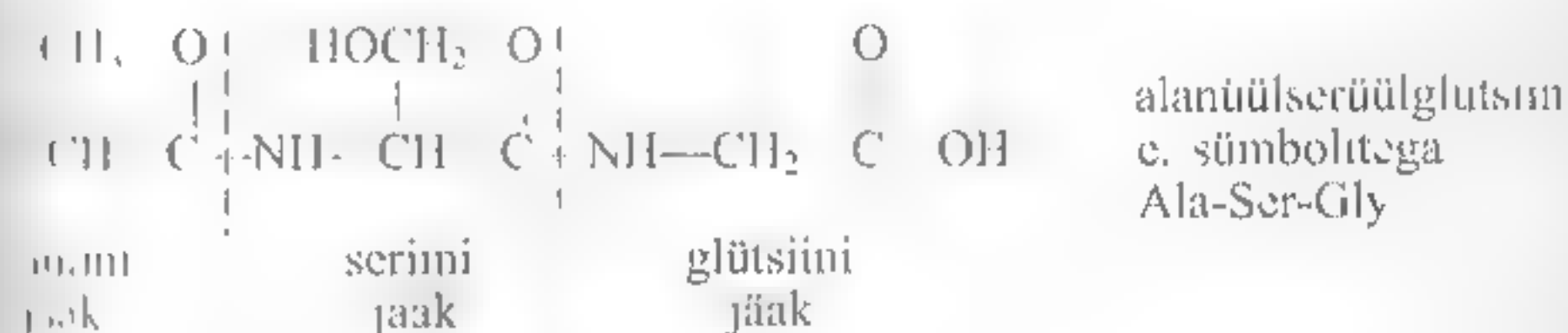
VALGUMOLEKULID



Valgud kuuluvad polüpeptiidide hulka, kuid kõik polüpeptiidid pole tingimata valgud. Kõik polüpeptiidid on aga kindlasti polüamiidid.

Peptiidide nimetused tuletatakse aminohapete nimetustest, alates vaba amiiniga hapest. Kokku on lepitud, et valemities kirjutatakse see aminohape kogu. Kõiki aminohappeid, mis peptiidsideme tekkest võtavad osa karbonylrühmaga, märgitakse peptiidi nimetuses -üül-lõpuliste jääkidena. Viimane tähtsustab aga oma nimetuse aminohappena.

Aminohapete nimetused ja tähtsümbolid leiad tabelist.



VALGUD

Lihtvalgud ehk proteiinid koosnevad ühest või mitmest omavahel seotud polüpeptiid-ahelast. Aminohappejääkide arv valgumolekulis ulatub sadadesse ja isegi tuhandetesse, kuid ühes polüpeptiidahelas on harva üle saja aminohappejäägi. Valkude laetumass asetseb piirides 10^4 – 6×10^7 .

Lihtvalgud on ehitatud ainult aminohapetest lähtudes, liitvalkudes esineb ka lihtvalgulise osa veel mittevalguline täiendav ehk prosteetiline rühm. Selleks võib olla sahhariidi, rasvataolise aine või mõne muu väiksemamolekulaarse aine jääk, millega omakorda võivad olla seotud metalliioonid.

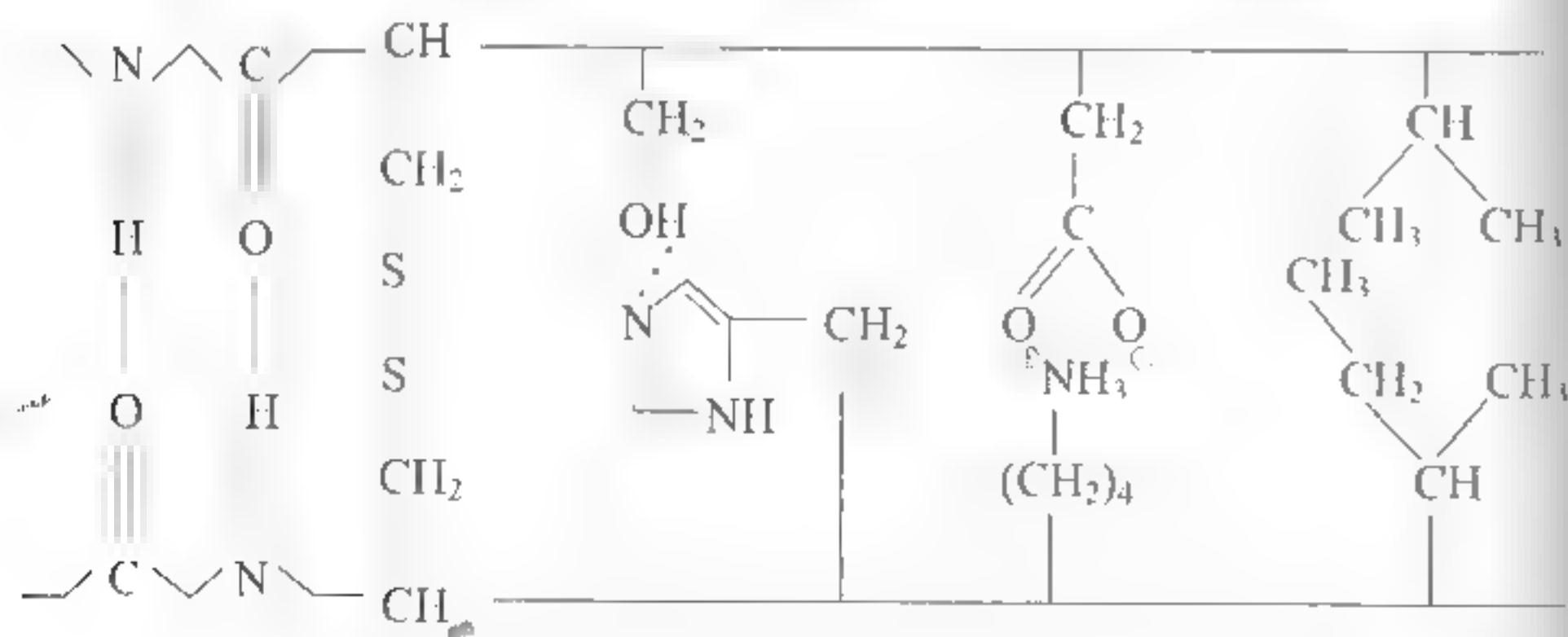
Valkude struktuuri ja valkude funktsioone elusorganismis on põhjalikult kaetud bioloogiakursuses, seepärast tuletame siinkohal meelde vaid kõige olulisemat ning peatume üksnes mõnel küsimusel.

Valke on kümneid ja sadu tuhandeid. Nad erinevad omavahel eeskätt ahela pikkuse ja neis esinevate aminohapete järjestuse poolest. Juba valgu biosünteesi käigus keerdub peptiidahel ruumiliseks struktuuriks. Seda hoiab koos hulka noorte keemilisi sidemeid.

Valkude ruumiline ehitus on mitmekesine. **Fibrillaarvalgud** on vees lahutamatud ja enamasti kiulise ehitusega. Need on kollageenid (sidekoe, kõhrede, luu ja naha struktuurivalgud), keratinid (villa, karvade, küüniste materjal), müosin (lihasvalkude esindajad) jt.

Globulaarvalgud on korrapäratu keraja molekuliga ja sageli vees lahustuvad. Nende hulka kuuluvad kõik ensüümid, hapnikku transportivad valgud, valguhormoonid, antikehad jt. organismile väga tähtsad valgud.

Ainult kindla struktuuriga valgu molekulil on elusrakule vajalikud keemilised omadused. Valkude ruumiline struktuur on aga ebapüsiv. Välja arvatud tugevad kovalentsed disulfiidsillad tsüsteiini jääkide vahel, fikseerivad valgu struktuuri suhteliselt nõrgad jõud: vesiniksidemed, ioonilised sidemed ja hüdrofoobne vastastikmõju*. (Vaata skeemi! Milliste aminohappejääkidega on tegemist?).



Temperatuuri tõstmine lõhub nõrgad sidemed ja valgud kaotavad oma bioloogilise aktiivsuse, näiteks võime katalüüsida keemilisi reaktsioone.

* Hüdrofoobset vastastikmõju põhjustab süsivesinikahelate väga nõrk omavaheline tõmbumine (vt. ka p. 2.4.).

Vees lahustuvad valgud moodustavad kolloidlahuseid. Hapete, leeliste, soolade ja orgaaniliste lahustite toimele sadestuvad valgud lahusest. Seejuures muutub ka valgu struktuur. Seda protsessi nimetatakse **valgu denatureerumiseks**. Kui denatureerumise käigus ei rikutud valgu primaarset struktuuri (s.t. peptiidahelat ennast ja asendusrühmi aminohappejääkides), võib valk temale omastes tingimustes (s.t. õige koostis, sobiv temperatuur) end esialgsesse vormi tagasi kerida ning jätkata oma bioloogilised omadused. Paljud mürgained ongi seepärast mürgised, et nad seovad või muudavad peptiidahela ühtesid või teisi asendusrühmi, rikuvad sel teel pöördumatult eluliselt tähtsa valgu (nt. ensüümi molekuli) struktuuri.

Valgud hüdroolüüsuvad hapete või leeliste toimele nii nagu polüamiidid ikka. Valgud hüdroolüüsuvad samuti vastavate ensüümide, proteaaside toimele. Hüdroolüüsitud valgu lõppproduktiks on aminohapped. Seedimise käigus valgud hüdroolüüsitakse ning orgaanilised ja kudedesse lähevad ainult valkude lagunemise produktid aminohapete, vähesel määral ka oligopeptiidide näol.

Organismi enese valgud on pidevas vahetuses. Neid lammutatakse aminohapeteks ja need sünteesitakse uuesti. Erinevate valkude eluiga kõigub minutitest nädalateks. Lammutamisel saadud aminohappeid kasutatakse uuesti valkude ehitamiseks. Teatav osa neist „läheb kaduma“, s.o. nad lõhutakse ning oksüdeeritakse süsivesinikuks, vee ja karbamiidi e. urea (H_2NCONH_2) moodustumiseni. Seetõttu peab meie organism pidevat aminohapete juurdevoolu toidu näol. Asendamatu aminohapete suhtes on see absoluutselt vältimatu. Mingisugust aminohapete salvestamist pole loodus ette näinud.

Erinevad toiduained annavad aminohappeid erinevas vahekorras. Taimedes leidub aminohappeid minimaalselt, loomavalkudes aga suhteliselt rikkalikult. Taimedes leidub samuti väga vähe trüptofaani ja metionini, mida aga loomorganismid peavad asendamatuks suhteliselt suurtes kogustes. Niiviisi osutuvad teatud aminohapped loomadele asendamatuks (s.t. isegi üheainsa asendamatu aminohappe puudus kutsub meil esile tõsiseid tagajärgi). Teised aminohapped puuduvad ei kompenseeri, vaid „üleliigsed“ aminohapped lammutatakse energeetiliseks otstarbeks või muundatakse lõpptulemuseks rasvadeks.

Esimesel öeldule peab tõsiselt tähelepanu pöörama ratsionaalse toitumise korraldamisel. Tuleb arvestada, et ka mitte igasugune loomne toit ei sisalda asendamatu aminohappeid piisavalt. Fibrillaarvalgud on suhteliselt vaese aminohappelise koostisega ning sisaldavad väga vähe asendamatu aminohapete jääke. Näiteks kollageen (kõhred, kõõlused, nahk) koosneb peamiselt glütsiini (27 %), proliini (12 %) ja hüdroksüproliini (kokku 29 %). Asendamatu aminohappeid sisaldab kollageen aga mitu korda vähem kui piimavalk kaseiin.

Toiduainete valgusisaldus (%) on väga kõikuv. Ligikaudselt on see järgmine: sojajahu – ca 40, juust 20–30, liha 15–22, leib 10–12, riis 6–7, kartul ca 2. Oluline on aga toiduaine aminohappeline koostis. Vaatle järgnevat tabelit! Esialgne tulpas on toodud FAO ja WHO (ÜRO juures asuvad toitlustamise ja tervishoiu organisatsioonid) soovitude kohaselt täiskasvanud inimesele tähtsamate asendamatute aminohapete tarvilikud kogused grammides 100 g toiduks tarvitava proteiini valgu kohta. Seda tuleks pidada „ideaalvalgu” koostiseks. Näeme, et piimavalgu koostis on koostiselt väga lähedane ideaalvalgule. Ka nisuvalk oleks üldjoontes nagu sobiv, kuid treoniini jääb puudu, lüsiini sisaldus on aga päris madal. Neid ongi nn. limiteerivad aminohapped antud valgu jaoks. Sel põhjusel lisatakse saia- ja taigale piima või isegi kohupiima, et saia toiteväärtust tõsta (toiteväärtust annab kalorites mõõta oleks arutult ühekülgne). Kollageen on eriti vaene asendamatute aminohapete poolest. Kui ka tema kogust kahekordistada, osutuvad limiteerivad aminohapeteks ikkagi metioniin ja trüptofaan. **Analüüsi iseseisvalt tabeli kogu viimast tulp.**

TABELL

Asendamatute aminohapete keskmine sisaldus 0–100 g toiduainetes (g)

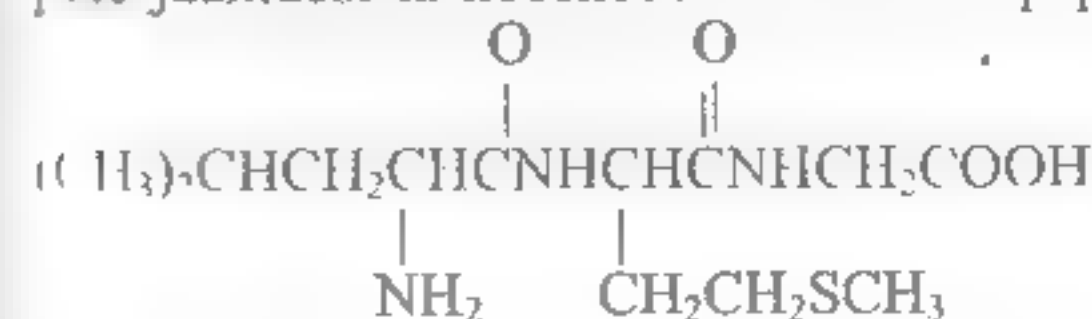
Aminohape	Ideaal- valk	Kasain (piima valk)	Kollageen (kõhre- ja nahavalg)	Nisuvalk	Loomaliha (filee)	Kala (tursk)	Sojajahu
Isoleutsiin	4.0	6.1	2.6	4.0	4.3	4.4	5.2
Fenüülalan- iin (+ tiro- siin)	6.0	11.3	3.5	5.5	4.4	5.5	5.5
Leutsiin	7.0	9.2	3.0	7.5	7.5	8.1	7.7
Lüsiin	5.5	8.2	4.4	2.5	8.0	9.4	6.1
Metioniin (+ tsüsteiin)	3.5	3.1	0.8	3.3	3.3	3.3	1.5
Treoniin	4.0	4.9	2.3	2.8	4.0	5.6	4.0
Trüptofaan	1.0	1.2	0.0	1.1	1.3	1.2	1.3
Valiin	5.0	7.2	3.4	4.5	5.3	5.6	6.1

Labelis on toodud tüüpilised näited, mille alusel võime teha mõningaid järeldusi toitumise suhtes. Liha, kala ja piimasaadused annavad meile kõiki aminohappeid soodsas vahekorras. Oluline on vaid, et me sööksime iga päev piisava koguse valku sisaldavat toitu. Taimsetes valkudes jääb puudu üksikuid aminohappeid. Ka sojavalku, mis on muidu väga lähedane ideaalvalgule, limiteerib metioniin.

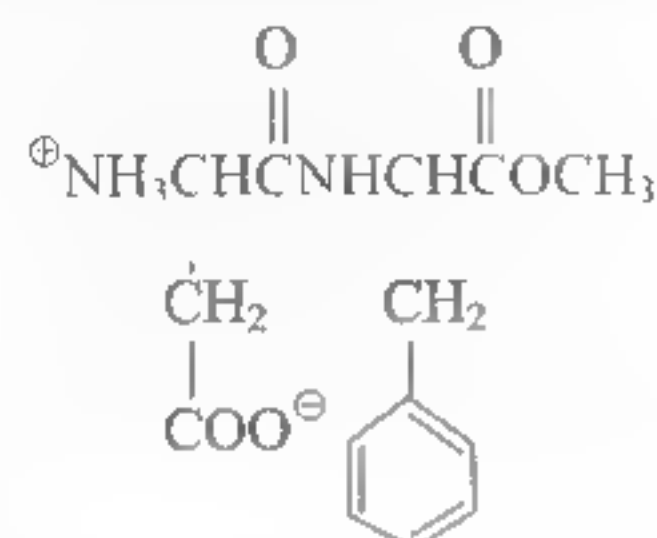
Inimesed, kes ei söö liha, kuid tarvitavad mune ja piimasaadusi, ei peaks end muretses taimetoitlaseks. Kes on aga täielikult pühendunud taimetoidule, peavad taimetoiduratsiooni päris teaduslikult kokku panema. Vastasel korral võivad neil tekkida mitmesugused valgudefitsiidist põhjustatud hädad. Eriti ohtlik on see kasvatatud laste puhul. Pikaajaline valgudefitsiid võib neile jätta pöördumatu vaimse kahju. Nälg peetakse üheks tõsisemaks globaalprobleemiks. Tõepoolest, sõna „nälg” mõttes nälgib vähemalt pool miljardit inimest. Ent mitu korda suurem on see inimeste hulk, kes saavad küll kätte ellujäämiseks vajaliku energiahulga (sõltumata taimetoiduna), kuid kannatavad seejuures pideva valgupuuduse all.

ÜLESANDED

1. Millised loetletud aminohapetest on happelised, aluselised, neutraalsed: isoleutsiin, asparagiinhape, seriin, lüsiin, histidiin, glutamiin? Kirjuta glutamiinhappe ja lüsiini kaksikioonid! Kirjuta reaktsioon $\text{Glu} + \text{NaOH}$ ja nimeta saadus. Glutamiinhapet ja tema (vesinik)soolasid kasutatakse toidu- ja meditsiinis. Kirjuta glutamiinhappe ja lüsiini kaksikioonid! Kirjuta reaktsioon $\text{Glu} + \text{NaOH}$ ja nimeta saadus. Glutamiinhapet ja tema (vesinik)soolasid kasutatakse toidu- ja meditsiinis.
2. Kirjuta kopoliimeer nailon-6,6-6. Milline on selle lämmastikusisaldus? Koosta lühike õpetus nailonesemete pesmiseks-puhastamiseks ja põhjend, miks ei saa seda pesada lihtsalt veega. Kirjuta kõik ettekirjutusi keemiliselt!
3. Kirjuta järgnev peptiid on dipeptiid, tripeptiid või tetrapeptiid? (Märgi peptiidsidekohad!) On see peptiid happeline, aluseline või neutraalne? Milliste aminohapete jääkidest ta koosneb? Nimeta see peptiid!



7. Tehismagusaine aspartaam (E 951) on umbes 200 korda magusam kui suhkur. Tema struktuur on järgmine:



- Millised aminohapped moodustuvad aspartaami täielikul hüdroolüüsil? Milline on aspartaami molekuli laeng a) happelises keskkonnas, b) aluselises keskkonnas?
8. Kirjuta peptiidid: Val-Ala-Ser-Leu ja Thr-Lys-Tyr-Glu. Milline neist on hüd-rofoobsem, kumb lahustub vees paremini? Kummal peptiidil on suurem võime a) ioonsete sidemete moodustamiseks, b) vesiniksidemete moodustamiseks?
9. Loetle, millistest keemilistest elementidest koosnevad lihtvalgud!
10. Võrdle tärglase ja valkude astmelist hüdroolüüsi leeliste ja hapete toimel!
11. Milliseid sidemeid valgu struktuuris lõhub a) temperatuuri kõrgendamine, b) keskkonna happelisemaks muutmine, c) keskkonna aluseliseks muutmine, d) redutseerivate ainete lisamine?
12. Enne tulel küpsetamist leotatakse liha vähemalt ööpäev marinaadis, mille lahuses sisaldab äädikat, maitseaineid ja suhkrut. Miks läheb liha selle tagajärjel pehmemaks? Kas suhkrulahus annaks sama tulemuse?
13. Villa valk on keratiini tüüpi. Tema polüpeptiidahela koostis on üldjoontes järgmine (aminohappejääke protsentuaalselt nende koguarvust ahelas): Glu – 11,3, Ser – 11,3, Gly, Leu, Pro – igaühete ca 10 %, Arg, Asp, Thr, Cys, Ala, Val – igaühete keskm. 6 %, teisi vähemal määral.
- Hinda, kas vill on pigem happeline või pigem aluseline valk.
 - Mida võiks arvata villa toiteväärtusest?
 - Võrdle villa ja nailonit hüdrofilsuse seisukohast. Mis tingib need erinevused? Kumb materjal on hügieenilisem?
 - Arvuta ligikaudselt väevli sisaldus villas. Tavaliselt võetakse ühe aminohappejäägi keskmiseks molaarmassiks 120.
14. Tänapäeval ilmub kõikvõimalikke kirjutisi toitumise kohta. Mõnes neist on väidetud, et teatud toiduained „annavad meile väärtuslikke ensüüme”. Millistest pooldest on selline väide harimatu?

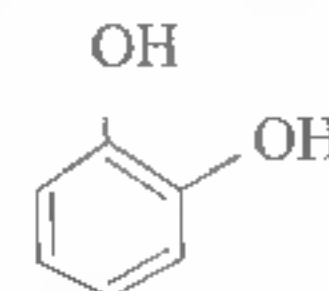
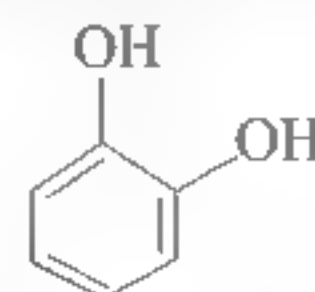
ÜHENDID

10.1. AROMAATSED ÜHENDID

Liitumata ühendite peatükis oli vihjatud, et kaks üksiksidemega eraldatud kaksiksidet, nagu näiteks 1,3-butadieenis, käitub teatud tervikuna. Butadieenis on ainult neli sp^2 -süsiniku aatomit. Samaselt on 1,3,5-heksatrieenis $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ kõrvuti kuus sp^2 -süsiniku aatomit. Need aatomid mõjutavad üksteist selliselt, et mingi osa nende π -elektronpilvest saab ühiseks kogu ahelale (konjugeerub). Tulemusena ei ole sidemed päris täisarvkordsed ja mis veel olulisem, need ühendid reageerivad erinevalt isoleeritud kaksiksidemetega ühenditest. Nõu nähtub ka füüsikalistes omadustes. Näiteks eriti pikad seda liiki kaksiksidemete ahelad (konjugeeritud kaksiksidemete ahelad) neelavad väikese energiaga valguskvante, mistõttu need ained osutuvad värviliseks (meenuta karoteeni, porfütin värvainet!). Peaaegu kõik värvilised orgaanilised ained sisaldavad pikki kaksiksidemete ahelaid.

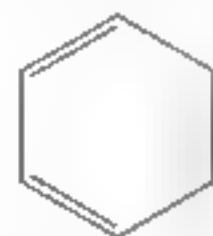
Kui 1,3,5-heksatrieeni ahel mõtteliselt tsüklikliks keerata, tekib veelgi erilise struktuur. Niisugusele ühendile, 1,3,5-tsükloheksatrieenile, molekulvalemiga C_6H_6 , on juba ammu tuntud ühend benseen, kuid nende omadused ei klapi omavahel üldse. Igub, et benseeni molekuli energia on palju madalam, seega benseen on palju stabiilsem kui oletatav tsükloheksatrieen. Teades küllastumata ühendi keemilisi omadusi, võiksime ennustada liitumisreaktsioone tsükloheksatrieeni kaksiksidemetega, kuid benseen selliseid reaktsioone ei taha anda. Benseenil on veel rida füüsikalisi ja keemilisi omadusi, mis üldse ei tulene tsükloheksatrieeni struktuurist. Muu hulgas igub, et süsiniku aatomite vaheline kaugus (C–C sideme pikkus) benseenis on üllatavalt lühem, võrreldes etaani ja eteeniga: etaan 154 pm, benseen 140 pm, eteen 132 pm.

Tsükloheksatrieeni valemit rakendades võiks oletada, et kahe asendajaga benseen annab kaks erinevat isomeeri:



Tegelikult neil kahel oletataval ühendil mingeid erinevusi ei ole – nad on samad. Seega on benseeni molekulis kõik sidemed ühesugused. Lisaks on benseeni molekul täiesti sümmeetriline moodustis, milles kõik aatomid asetsevad ühel tasapinnal, erinevalt tsükloheksaanist, mis moodustab ruumilise struktuuri.

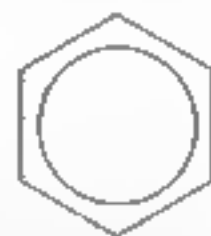
Järelikult on benseeni korral tegemist erilise struktuuriga, mida klassikaliste struktuurivalemitega pole võimalik täpselt väljendada. Nagu teame, pole meil veel mittetäisarvulisi sidemeid ette nähtud. Nagu juba jõudsimme järeldada, on benseeni süsinikevahelised sidemed justnagu poolteisekordsed. Benseeni kujutamiseks soovitatakse mitmesuguseid mooduseid, näiteks



lihtsustatud
(klassikaline)

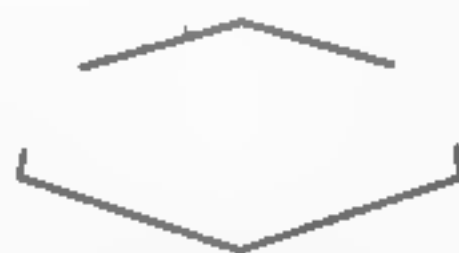


poolteisekordsete
sidemetega



sümboolne

Järeldus, et benseeni C–C sidemed on justnagu 1,5-kordsed, pole mitte kõige olulisem. Tähtsam on, et kogu benseeni süsiniku aatomite tsüklil on ühine π -elektronide pilv, mis ühendab endas kuut π -elektroni ning hõlmab teatud ruumi osa kahel pool tasandilist tsüklit. Seda võiks mõneti lihtsustatult kujutada nõnda



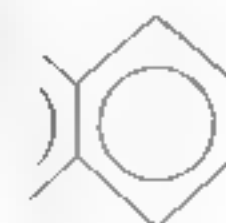
Benseeni molekuli struktuuri nimetatakse **aromaatseks struktuuriks**. Arvatakse, et benseeni molekulides sisaldub benseeni tuum ja seda nimetatakse **aromaatseks tuumaks**



Aromaatsetes tuumades on tervet tsüklit hõlmav π -elektronide pilv. Aromaatsete tuumade tasapinnalise ehitusega.

Aromaatsele struktuurile iseloomulik π -elektronide pilv võib hõlmata ainult ühe tsükli, aga ta võib ulatuda ka üle terve mitmetsetüklilise molekuli.

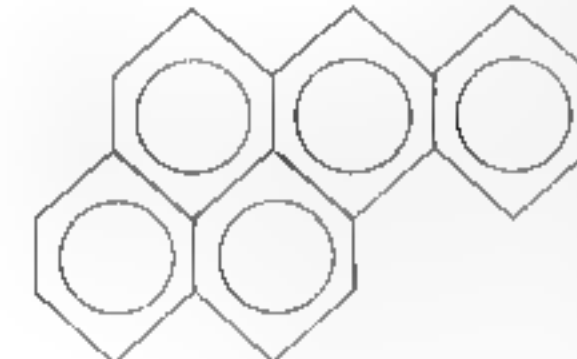
Mitmetsetüklilised aromaatsed tuumad:



naftaleen



antratseen



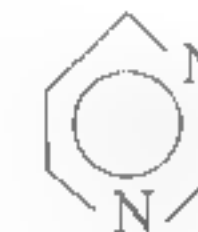
bensopüreen

Mitmetsetüklilistes aromaates süsteemides, aga ka asendajatega benseeni tsüklites pole kõik sidemed päris võrdsed ega ole ka kusagil täpselt poolteisekordsed nagu benseeni molekulis. Sellegipoolest ei ole nad ka täisarvkordsed nagu teatavates tsükloheksatrieenis. Seepärast kasutame poolteisekordsete sidemetega tsükli sümbolit edaspidi kõigi aromaates ühendite valemites nende aromaatsuse tähistamiseks ja rõhutamiseks. Rõngas tsükli sees tähistab aromaatsust, kuid see pole ainuke võimalus aromaatsuse märkimiseks.

Aromaatne tuum ei pea koosnema ainult süsiniku aatomitest. Sellesse võivad kuuluda ka teiste elementide, kuid tingimata sp^2 valentsolekus aatomid. Näiteks püridiin ja pürimidiin on aromaatsed heterotsüklilised ühendid – nende tsüklis on lisaks süsiniku aatomite veel lämmastiku aatomid (heteroaatomid).

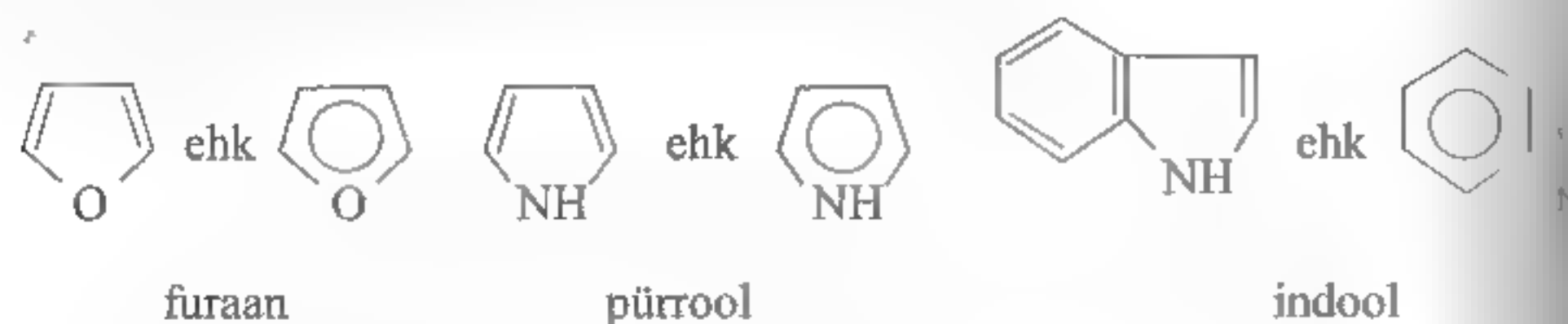


püridiin



pürimidiin

Aromaatne tuum võib koosneda ühest kuuelülilisest tsüklist, see võib olla metsükliline, nagu eespool toodud näidetes, ja võib olla üldse mitte kuuelüliline. Näiteks on järgnevad ühendid samuti aromaatsed:



Kõige olulisemaks tunnuseks on ühistunud π -elektronide arv. See peab olema 6, 10, 14, 18 ... ($4n + 2$, $n = 0, 1, 2, \dots$). Nii näiteks tsüklooktatetraeen ega 1,3-butadien ei ole aromaatsed ühendid.



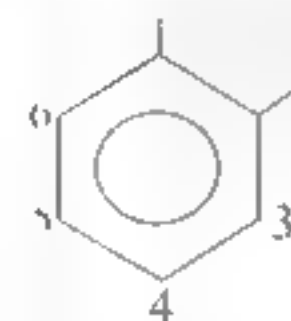
Nimetust „aromaatsed ühendid” ei tarvitse võtta tähttähelt. Esialgu leiutati nimetust aromaatsed ühendid kivisöetõrvast, mis lõhnab üpris vägelt. Ka mitmetel looduslikest ainetest oli spetsiifiline lõhn. Palju hiljem, kui selgitati aromaatsete ühendite struktuuri, ilmnis, et sellesse klassi kuuluvail ainel ei ole tingimata tugevat aroomi, mis min kui selline on aga ammu kinnistunud.

Benseeni tsüklilise struktuuri avastamine saksa keemiku A. Kekulé poolt (1865. a.) oli suur samm edasi orgaanilise keemia arengus. Valemile C_6H_6 oli juba teada vastavusse seada lahtise ahelaga struktuuri, mis oleks kooskõlas valentsireeglitega. Tsüklilisi ühendeid sellal veel ei tuntud. Kekulé geniaalsus selles seisnebki, et ta esitas benseeni jaoks tsüklilise struktuuri. Tõsi küll, juba Kekulé ise mõistis, et tsükloheksatrieeni valem ei kajasta õigesti benseeni omadusi ning ta oletas, et benseeni tsükliks üksik- ja kaksik-sidemed vahetavad kohti väga kiiresti. Tänapäeval teame, et see ei ole päris nii.

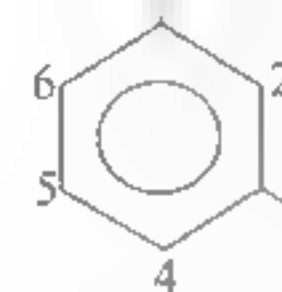
Paljudel aromaatsedel ühenditel, eriti mitmetuumalistel, on kasutusel triviaalsed nimetused. **Aromaatsete ühendite üldnimetus on areenid.** Areenist moodustunud asendusrühm kannab nimetust aruulrühm ja teda võib tähistada sümboliga Ar. Näiteks naftaleen annab naftuülrühma. On üks oluline erand. **Benseenist moodustunud asendusrühm kannab nimetust fenüül.**

Nende puhul esineb isomeeria eriliik – asendiisomeeria. Selle selgitamiseks võtame dimetüülbenseeni ehk ksüleeni. Nende, nagu kõigi teistegi kahe ühesuunalise erineva asendusrühmaga benseenide korral on võimalik kolm isomeeri: **orto isomeeris** on asendusrühmad kõrvuti (1,2-isomeerid – rahvusvahelise nomenklatuuri kohaselt); **meta isomeeris** on asendajaga süsinike vahel veel üks süsiniku aatom (1,3-isomeerid); **para isomeeris** paiknevad asendajad benseenituumas suhtes diametraalselt (1,4-isomeerid).

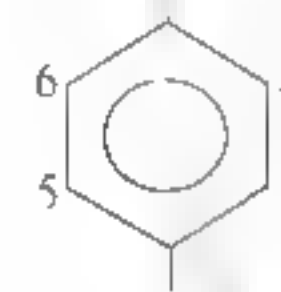
Ksüleeni isomeerid:



1,2-dimetüülbenseen
o-ksüleen



1,3-dimetüülbenseen
m-ksüleen

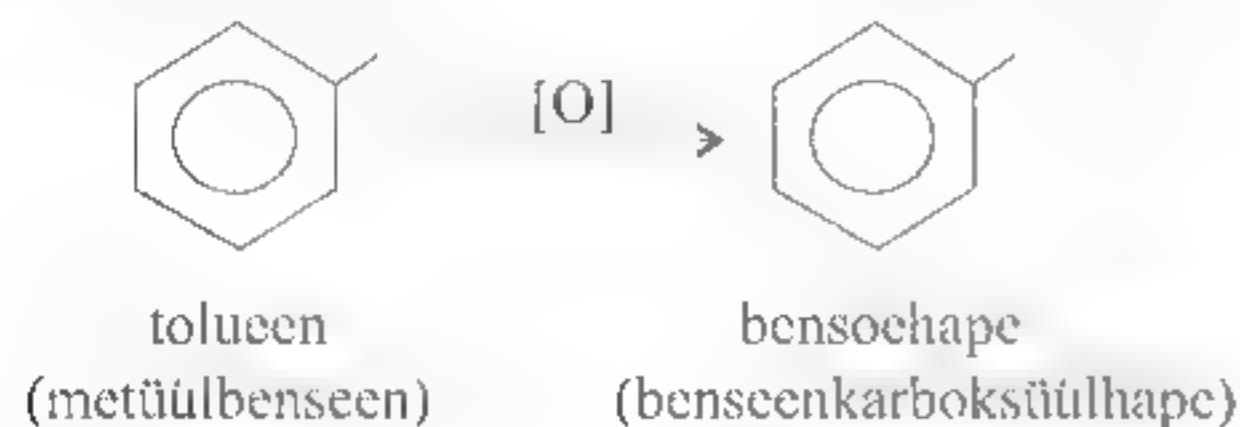


1,4-dimetüülbenseen
p-ksüleen

Asendiisomeerid on alati erinevate füüsikaliste ja keemiliste omadustega. Ka keemilise aktiivsuse poolest võivad isomeerid oluliselt erineda.

1865. a. KEKULÉ (1829–1896) oli üks neist, kes loid struktuuriteooria (teised olid Cooper, Erlenmeyer, Butlerov jne). Oma autobiograafias ta meenutab, et ajal, kui õpiku koostamine ei edenenud (u. 1862), jäänud ta kord kamina tükki. Poolunes ilmutunud aatomite ahelad, mis olid elanud ja väänelnud madudega sarnaselt. Äkki haardus selline madu end sabast. Rabatuna sellest, äratunud Kekulé ja järgnenud öö jooksul pannud kirja benseeni struktuuri hüpoteesi. Tõsi küll, 1861. a. esitas ta füüsik Joseph Loschmidt benseeni tsüklilise valemi, ilma põhjendusega. Arvatakse, et see võis aidata Kekulé jõuda oma struktuuriteooriani.

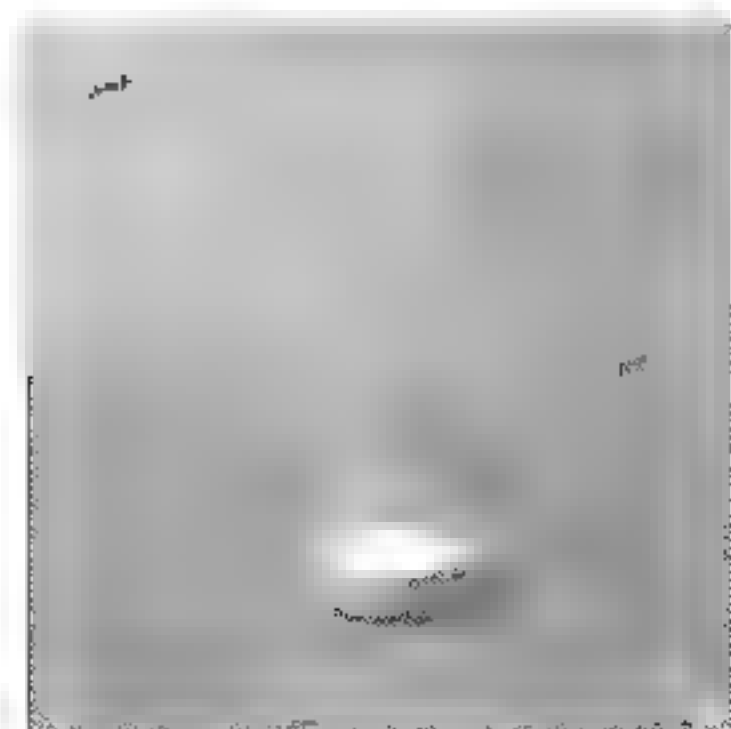
Nagu juba eespool mainitud, iseloomustab aromaatsset tuuma suur energia püsivus. Seepärast on aromaatsed tuumad tavaliste oksüdeerijate suhtes ka vastupidavad. Aromaatsetest tuumadest kergemini oksüdeeruvad tuumaga alküülühendid. Nii oksüdeerub tolueni metüülrühm kaaliumpermanganaadi ja karboksüülrühmaks.



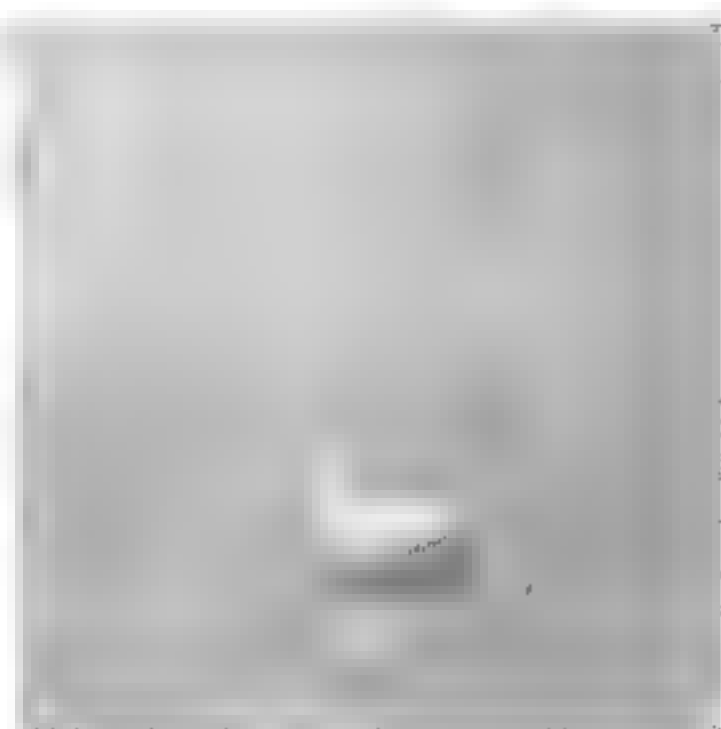
Bensoehape tekib ka teiste alküülbenseenide oksüdeerumisel. Tugevad oksüdeerijad lõhuvad aga ka aromaatsset tuuma. Aromaatsed süsivesinikud on tavaliselt suure põlemisväärtusega ained. Tavalistes tingimustes õhu käes põlevad nad hapniku defitsiit ja seetõttu nad põlevad tugevalt tahmava leegiga.

Areenid on vedelikud või kristalsed ained. Asendamata ja alküülareenid on vähem polariseeritud, seepärast nad ei lahustu vees, kuid lahustuvad süsivesinikes, eelkõige teistes mittepolaarsetes lahustites. Benseen lahustab hästi vaigusi, rasvu ja vähem polariseeritud aineid.

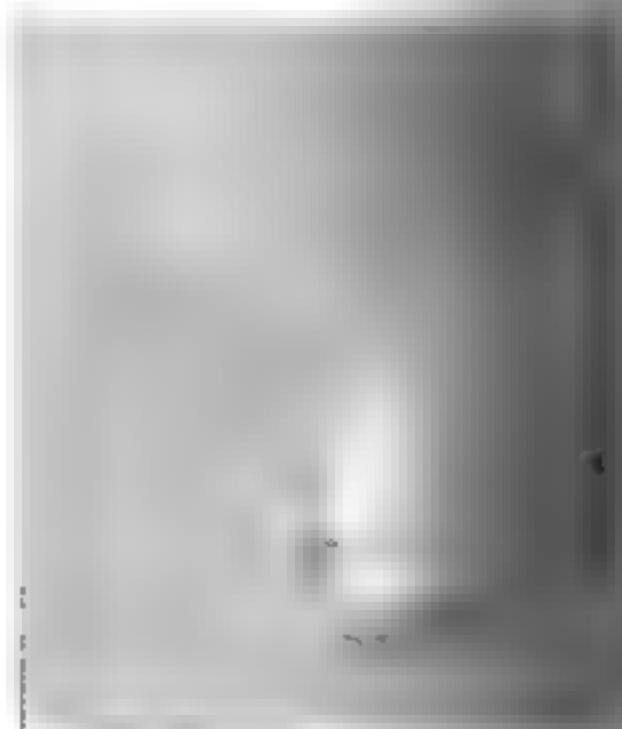
Orgaaniliste ainete põlemine:



heksaan,



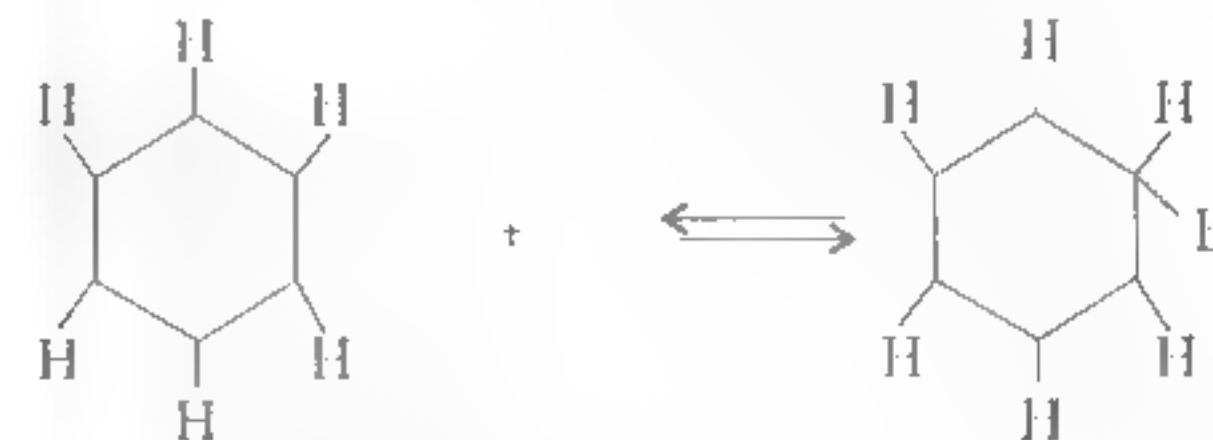
etanool,



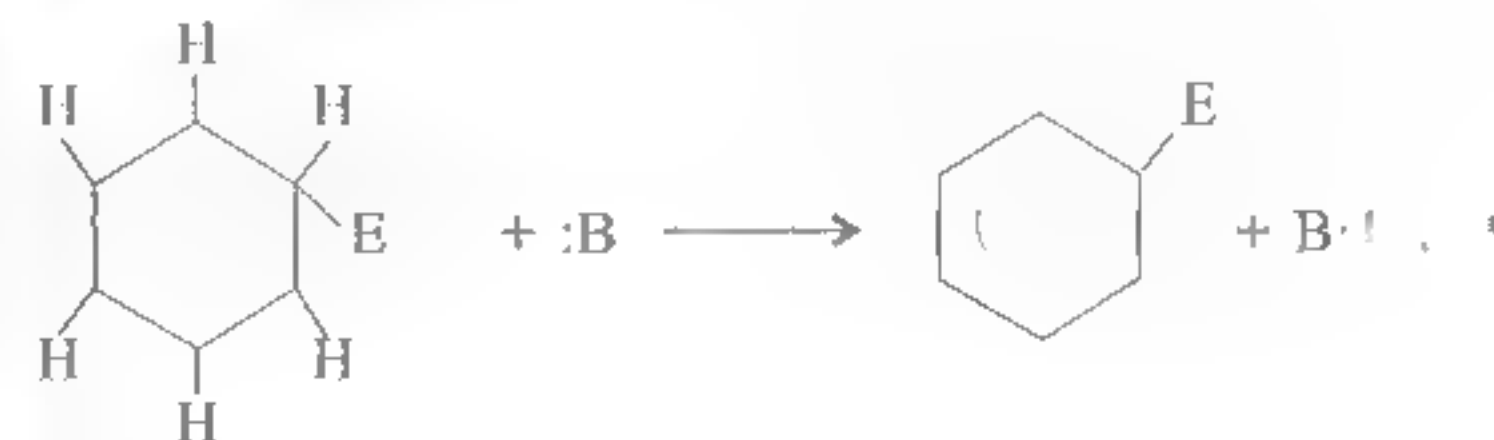
benseen.

Aromaatsed süsivesinikud on sisshingamisel narkootilise toimega, suuremad annused kutsuvad esile krampe ja võivad põhjustada äkksurma. Krooniline toime mõjutab närvisüsteemi, maksa ja eriti vereloomehundeid. Nad mõjuvad nahale tugevalt ning vedelad areenid tungivad kergesti läbi naha. Aromaatsed süsivesinikud on ohtlikud ained ning nendega ümberkäimisel tuleb olla väga ettevaatlik. Ühendamata benseenid on veidi vähem mürgised kui benseen. Mitte kõik aromaatsete ühendid pole mürgised. Benseenituum esineb bensoehappes (E210) ja toiduvärvide koostises olevates aminohappetes. Seda sisaldavad ka kahjutud lõhustised ained aspiriin, sahharin, vanilliin.

Aromaatssete tuuma keemilised reaktsioonid on määratud tema elektronstruktuuriga. Nagu kaksiksideme korralgi, ulatub aromaatssete tuuma π -elektronpilv süsiniku tasandist välja ning on seetõttu kättesaadav elektrofiilile ründele. Nii siis, aromaatssete tuum on nukleofiilne reaktsioonitsenter, tema reageerimine algab elektrofiili ühinemisega. Kaksiksidemel tekitab elektrofiili ühinemine ühega süsiniku elektrofiilse tsentri teisel süsinikul, millega siis ühineb nukleofül. Aromaatssete tuum korral jaotub positiivne laeng tsükli kõigi ülejäänud aatomite vahel ühtlaselt, seetõttu nukleofiili ühinemine ei ole soodne.



Reaktsioon kulgeb lõpuni vaid siis, kui vaheühendi laeng antakse ära, näiteks prootoni ülekandmise teel alusele:

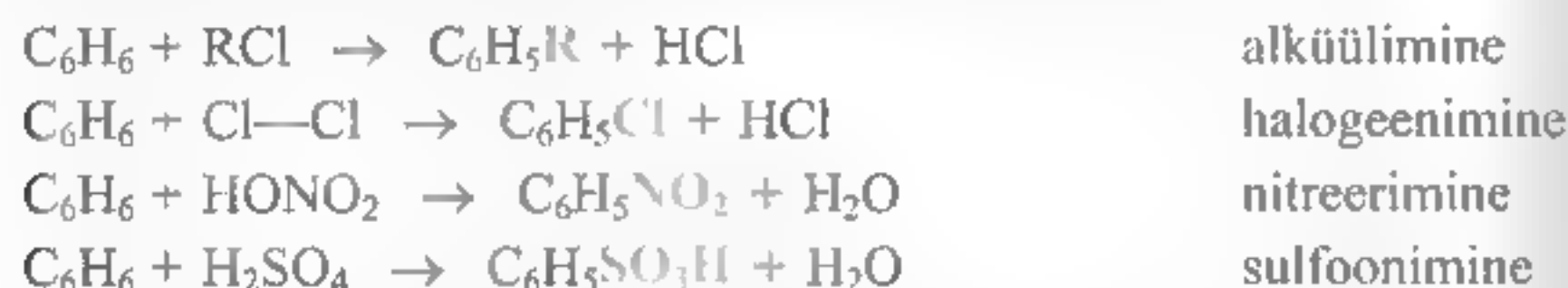


Näeme, et summaarselt toimub asendusreaktsioon, kus elektrofiil tõrjub välja prootoni (teise elektrofiili).

Enamiku areenide iseloomulik reaktsioon on elektrofiilne asendusreaktsioon.

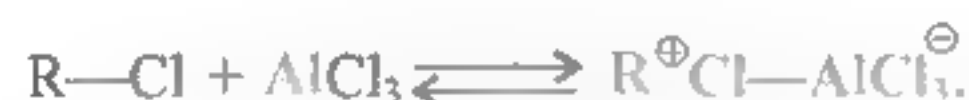
Benseeni korral ja paljudel teistel praktiliselt tähtsatel juhtudel on areenide elektrofiilses asendusreaktsioonis lahkuvaks rühmaks vesinik (saab prootoniks). Üldjuhul võib see olla ka mõni muu nõrgem elektrofiil, näiteks metalli ioon, mis lahkeb katioonina. Metalli võib välja tõrjuda (asendada) ka prooton (elektrofiil).

Millised elektrofiilid reageerivad areenidega? See küsimus on põhjendatav, kui vaadelda tüüpiliste reaktsioonide lihtsustatud võrrandeid.

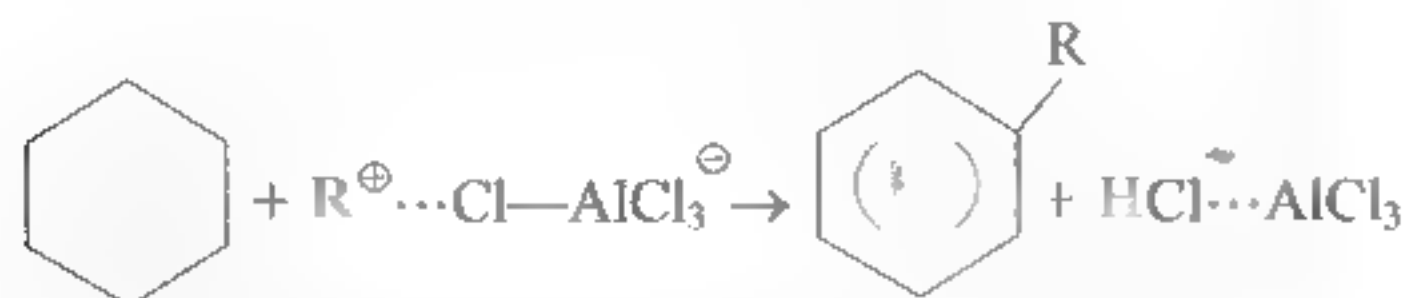


Ükski neist reagentidest ei ole iseenesest elektrofiil. Järelikult, kõigis reaktsioonides tuleb elektrofiilsus tekitada, s.t. vajalik on katalüüs. Loomulikult peab katalüsaator olema tugevalt elektrofiilne. Sellest lähtudes vaatlemegi areenide (benseeni näitel) elektrofiilse asenduse reaktsioone.

Alküülimisreaktsiooni lihtsast analüüsist järeldub, et elektrofiiliks peab olema alküülkation R^+ . Alküülhalogeniid iseenesest ei dissotsieeru sedavõrd, et selline reaktsioon oleks võimalik. Sünteesija lisab reaktsioonisegusse veevaba alumiiniumkloriidi, raudkloriidi või tsinkkloriidi. Loomulikult peab reaktsioonisegu olema täiesti veevaba. Siis on need soolad tugevad elektrofiilid, mis ühinevad alküülhalogeniidiga.



See elektrofiil reageerib juba ladusasti!



Liidame reaktsioonivõrrandid, taandame tulemusest katalüsaatori ning oleme saanud eespool toodud üldvõrrandi.

Upris sarnaselt kulgeb halogeenimisreaktsioon. Peame vaid silmas halogeenimolekuli polariseerumist katalüsaatori toimel:



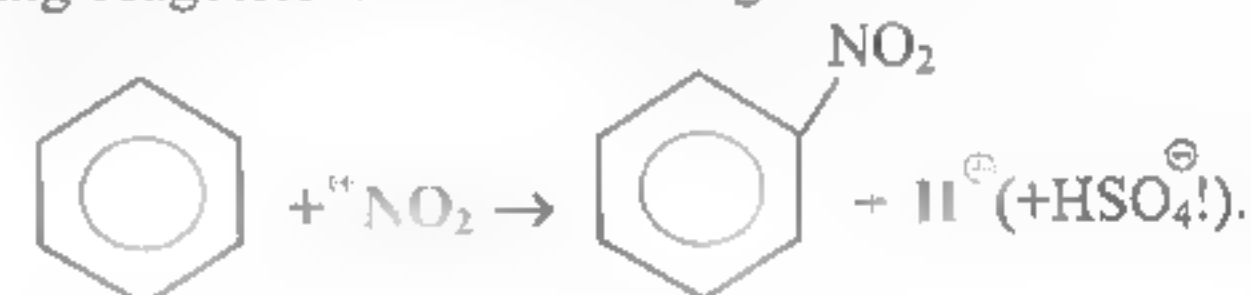
Nitreerimisreaktsioon on veidi keerulisem. Harilikult kasutatakse katalüsaatorina lämmastikhappest tugevamat hapet. Kõige käepärasem on selleks kontsentreeritud väävelhape. Lämmastikhape võtab vastu prootoni



Loomulikult on selline kompleks väga ebapüsiv, kuid ta võib laguneda ka vee lagunemisega



Nitrooniumkatiooni $^+NO_2$ moodustub õige vähe, kuid ta on erakordselt tugev elektrofiil ning reageerib otsekohe areeniga



Liites võrrandid saame jällegi ülal toodud üldvõrrandi.

Sulfoonimisreaktsioon läheb mõnevõrra sarnaselt, kuid ka see on keeruline protsess ning me ei vaatle seda siinkohal lähemalt. Peame meeles, et kõik neli nimetatud reaktsiooni on keemiatööstuses väga tähtsad tootmisprotsessid.

Asendatud benseeniga (areeniga) võib läbi viia uusi asendusreaktsioone. Kui asendusrühmaks on alküülrühm, hüdroksüülrühm (fenoolis) või aminorühm, kulgevad järgnevad asendusreaktsioonid ladusasti. Neid asendusrühmi nimetatakse aktiveerivateks rühmadeks. Nitrorühm või karboksüülrühm passiveerivad aromaatsset areeni ja siis toimuvad asendusreaktsioonid raskesti (vajalik pikaajaline kuumutamine, kuid saagised on sageli väikesed).

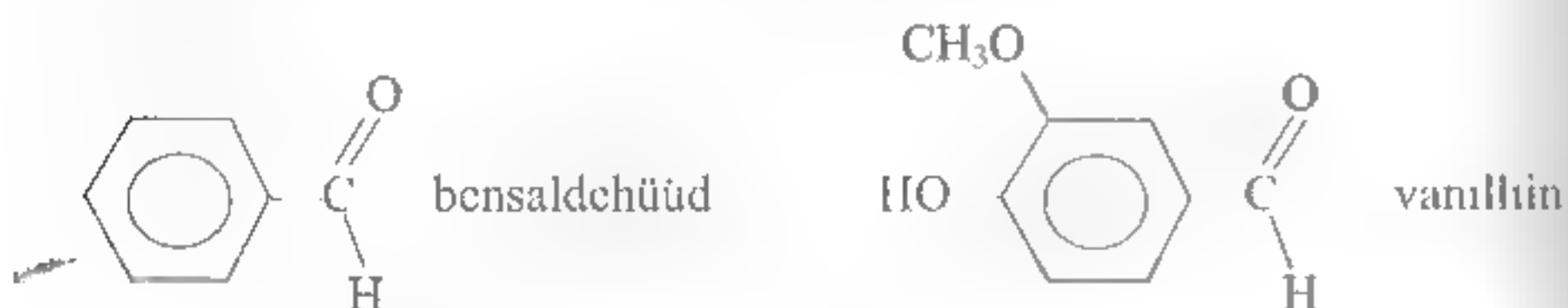
10.3. AREENIDE ESINDAJAID

Paljusid aromaatsed süsivesinikke eraldatakse kiviõletõrvast, mis tekib kõrva-
dusena kiviõle koksistamisel. Nii toodetakse benseeni, tolueni, naftaleeni
maatseid heterotsüklilisi ühendeid jpt. Benseeni leidub ka mõnedes naftas
Benseen ja alküülbenseenid on kasutusel lahustitena, kuid veel suuremas koo
kasutatakse neid teiste toodete lähteainetena.

Mitmetuumalised aromaatsed ühendid, eriti need, mis sisaldavad üle
benseenituuma (nt. bensopüreen, mille valem on toodud eespool), on tugeva k
serogeense toimega. Sellised ained sisalduvad kiviõle- ja põlevkivitõrvas, sam
ka tubakasuitsus ja autode heitgaasides. Väga kõrge kopsuvähi risk suitsetajate
oluliselt seotud polütsükliliste aromaatsete ühendite ühväikeste koguste pol
sissehingamisega.

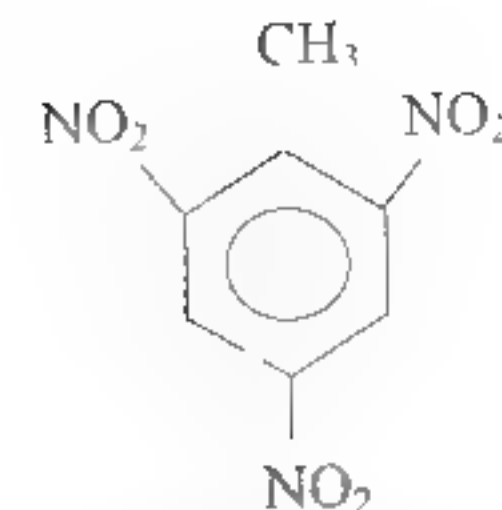
Areenide hulka kuuluvad ka nende **funktsionaalühendid**: halogeeniühendid
hüdroksüühendid (fenoolid), amiinid, karboksüülhapped, nitroühendid jms. Fen
le ning aromaatsed amiine vaatleme eraldi. Siinkohal nimetame mõned tunt
ained.

Bensaldehüüd on mandlilõhna meenutava aroomiga vedelik. Aromaats
dehüüd on ka kristalne aine vanilliin, mida leidub looduslikus maitseaines van
kuid nüüd kasutatakse peamiselt sünteetilist vanilliini.



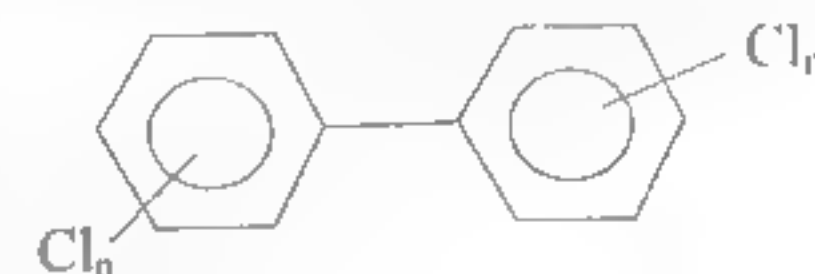
Bensoehape (benseenkarboksüülhape) on kõrge lihtsam aromaatsed k
boksüülhape, mis on ka looduses laialt levinud (pohlades jt. marjades). See val
kristalne aine on kasutusel keemiatööstuses, aga ka säilitusainena (E 210). Koo
veerimiseks kasutatakse ka bensoate (E 211 – E 219) – nii soolasid kui ka estre

Aromaatsed nitroühendid moodustuvad nitreerimisreaktsiooni saaduste
Nitrobenseen on tähtis vaheühend paljude keemiatoodete valmistamisel. Enam
nitroühendeid on mürgised. Polünitroühendid on plahvatusohtlikud (vt. lämmast
happe estrid). Üks laialdasemalt kasutatavaid lõhkeaineid on trinitrotolu
(trotüül, tool).

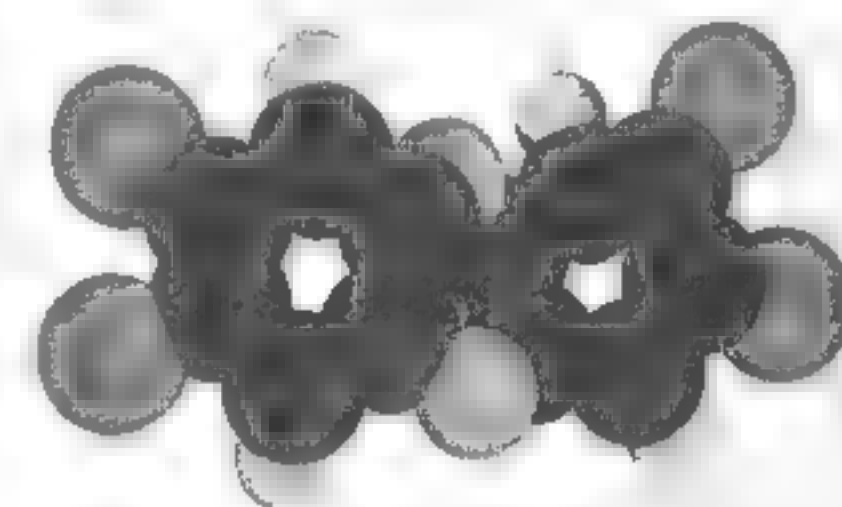
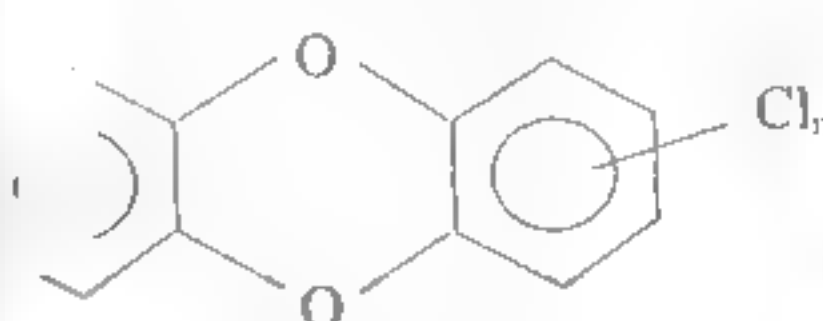


Eraldi nimetamist vajavad **aromaatsed halogeeniühendid**. Klorobenseen ja
d teised lihtsamad ühendid on kasutusel lahustitena ning vaheühenditena toot-

Väga tõsist ohtu keskkonnale kujutavad polükloropolütsüklilised ühendid.
on eeskätt **polüklorobifenüülid**



nt polüklorodibensodioksiinid (tavakeeles dioksiinid)



Siin kasutatud veidi iseäralik tähistusviis rõhutab, et tegemist on rea isomeeri-
millistel on tuumades erinev hulk erinevates asendites paiknevaid kloori aa-
al

Polüklorobifenüülid on kuumuskindlad ja raskestisüttivad vedelikud. Heade
omaduste tõttu kasutatakse neid kondensaatorite ja kõrgepingetrafode
vedelikena, ka soojuskandjatena kõrgetemperatuurseadmetes jms. Loodusesse
nema võivad nad püsida aastakümneid. Kuigi paljudes riikides on nende kasu-
me nüüd keelatud, on näiteks Läänemeri polüklorobifenüülidega tugevasti saas-

Dioksiine õnneks keegi sihteadlikult ei tooda, kuid nad moodustuvad väikestes kogustes, igasuguste halogeeniühendite põlemisel, samuti ka tööstussessides, kus osalevad kloor ja orgaanilised ained. Nagu polüklorobifenüülid dioksiinid looduses äärmiselt püsivad.

Esmalt sai tuntuks polükloropolütsükliiliste ühendite kantserogeenne toime, milles dioksiinid ületavad polüklorobifenüüle. Hiljem avastati nende teratogeensus (loote väärarengut põhjustav) mõju. Nüüd on aga selgunud, et polükloropolütsükliilised ühendid toimivad ka organismi immuunsussüsteemile, kutsudes esile mõningaid sarnaseid nähteid nagu HIV viiruse poolt tekitatud. Need ühendid kanduvad toidumisaheas läbi taimede loomadele ja edasi inimesele, kuid kuhjuvad rasvete kudedes. Kummalisel kombel, erinevalt loomadest, püsivad dioksiinid eriti kaua inimese organismis. Dioksiine peetakse ühtedeks kõige mürgisemateks tuntud aineteks. Samal ajal võib erinevus kloori aatomite arvus ja asetuses dioksiinide mürgisust muuta kümneid tuhandeid kordi. Surmav kogus inimesele on mikrogramm kehakaalu kg kohta, kuid krooniline mürgistus on samuti üliohtlik. Igal päevaseks koguseks täiskasvanuile peetakse 1–5 pg/kg, kuid juba on avaldatud arvamust, et seegi kogus võib olla ohtlik.

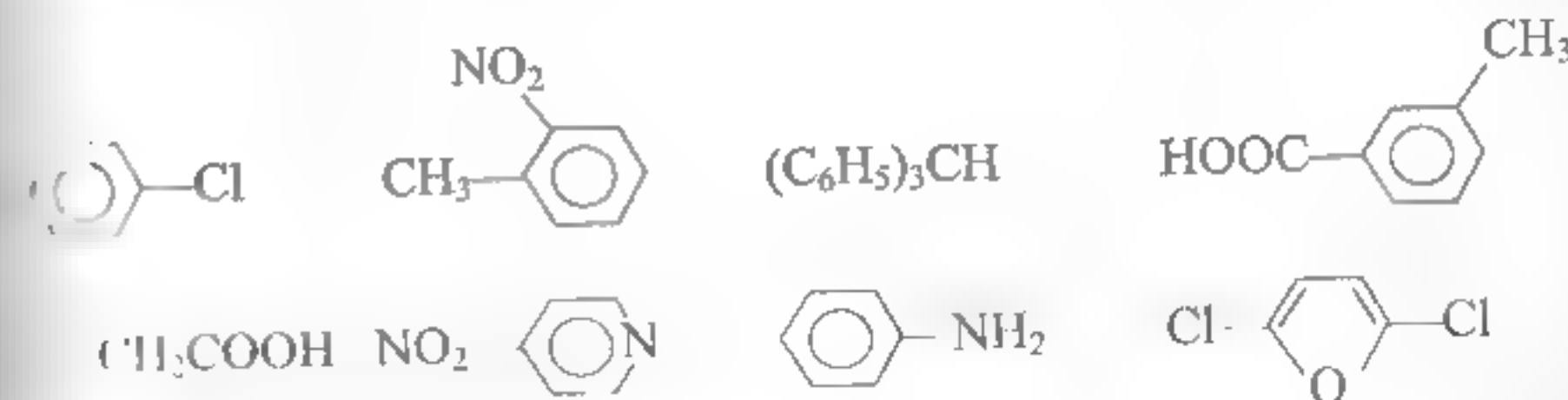
$$1 \text{ g} = 1000 \text{ mg} \quad 1 \text{ mg} = 1000 \text{ } \mu\text{g} \quad 1 \text{ } \mu\text{g} = 1000 \text{ ng} \quad 1 \text{ ng} = 1000 \text{ pg} \\ 1 \text{ pg} = 0.000 \text{ } 000 \text{ } 000 \text{ } 001 \text{ g}$$

Samal ajal sisaldub (Rootsi andmetel) dioksiine lõhes 10–80 pg/g, heinades 1–15 pg/g, rootslaste keskmises päevases piimakoguses 15–20 pg. Need on üldiselt väikesed kogused, et dioksiinide määramine toiduainetes ja keskkonnas osutub erakordselt keeruliseks. Rootsis maksab ühe proovi analüüs dioksiinide määramiseks kuni 10 000 USD. Eestis sellised laboratooriumid puuduvad.

Kõige enam paiskavad dioksiine keskkonda prügipõletustehased, metallurgiline tööstus ning paberi- ja tselluloositööstus. Maailmas otsitakse kloori asendajaid paberit pleegitamiseks, sest dioksiinide kartuses ei osteta paljudes maades kloori valgendatud tualettpaberit, pabermähkmeid jm. Kodumajapidamises on väga oluline vaadata põletada kloori sisaldavaid materjale, näiteks polüvinüülkloriidist (PVC) esemeid. Polüetüleeni ja polüpropüleenit põletamine on üldjuhul ohutu, kuid polükarbonaati ja lõketel ei tohiks põletada kunstmaterjalist jalatseid, kotte, tundmatust materjalist pudeleid, karpe jm. jäätmeid. Sellega saastame keskkonda enda kodus lähemas ümbruses ning ohustame seejuures ka iseennast.

ÜLÄND

1. Kirjuta ühenditele nimetus! (Harilikult võetakse aromaatsed tuumad tüviühendiks. Aromaatsetes ühendites alustatakse numeratsiooni heteroaatomist. Asendinumbrid olgu alati väikesed).



2. Kirjuta struktuurivalemid: m-dinitrobenseen, p-aminobensoehape, o-hüdrotolueen, bensaldehüd, 2-püridiinkarboksüülhape, 4-aminoklorobenseen, 1,2-diklorobenseen.

3. Mis on aromaatsus? a) Loetle aromaatsuse struktuuri põhitunnused! c) Milline on aromaatsuse ühendi reaktiivsuse kesksüsteem? On see nukleofiilsus- või elektrofiilsuskesksüsteem?

4. Kirjelda kodeeritud aminohapped sisaldavad aromaatsed tuumad. Mis on isomeeri on ühe asendajaga naftaleeni? Kahe ühesuguse asendaja korral on isomeere 10. Joonista need!

5. Kirjelda aine, mis tekib benseeni redutseerimisel? Mis tekib etüülbenseeni oksüdatsiooniga?

6. Kirjelda arseenid põlevad tahmava leegiga?

7. Kirjelda, kuidas võiks katseliselt eristada heksaani, hekseeni ja benseeni?

8. Kirjelda, kuidas viia läbi bromobenseeni sünteesi? Milline on broomi minimaalne kogus 157 kg bromobenseeni valmistamiseks?

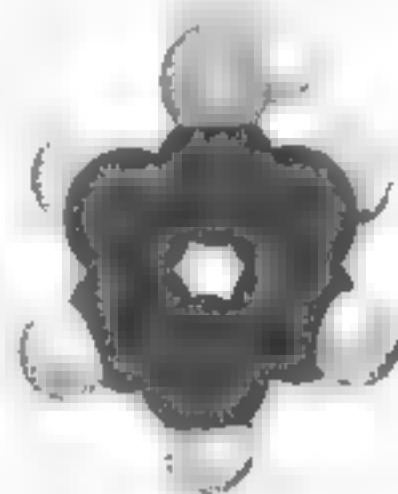
9. Kirjelda, kuidas viia läbi nitronaftaleeni sünteesi? Kirjuta kõik reaktsioonivõrrandid! (1-isomeer).

10. Kirjelda alkaanide reaktsioone ning selgita, kuidas valmistada toluuenist klorotoluuenist ja 4-kloro-1-metüülbenseeni (kavanda sünteesi tingimused). Kirjelda, kuidas valmistada 2-kloro-1-metüülbenseeni sünteesimiseks benseenist või 2-kloro-1-metüülbenseeni sünteesimiseks benseenist võib kasutada 2-kloro-1-metüülbenseeni. Need on aga suhteliselt kallid, seepärast kasutatakse tööstuses 2-kloro-1-metüülbenseeni või 2-propanooli. Mis võiks olla katalüsaatoriks ja milliste reaktsioonide kaudu protsess kulgeb? (Mõtle reaktsiooni olemusele ja meenuta p.6.3!).

13. Aastaid tagasi kasutati pea kogu maailmas seemneteravilja puhtimiseks (haiguste tõrjeks) väga mürgist fungitsiidi ceresoli C1=CC=CC=C1C(=O)O Hg -OOCCH₃ toimub selle ainega looduskeskkonnas (hapete toimetel)? Kas reaktsioon on vähem ohtlik?

10.4. FENOOLID JA AROMAATSED AMIINID

Fenoolid on hüdroksüareenide üldnimetus. Üksainus ühend kannab nimetust **fenool**, see on hüdroksübenseen. Dihüdroksübenseenid, trihüdroksübenseenid ja hulk teisi fenoolide omavad samuti triviaalnimetusid.



α -naftool
(1-naftool)



p-kresool
(4-metüülfenool)



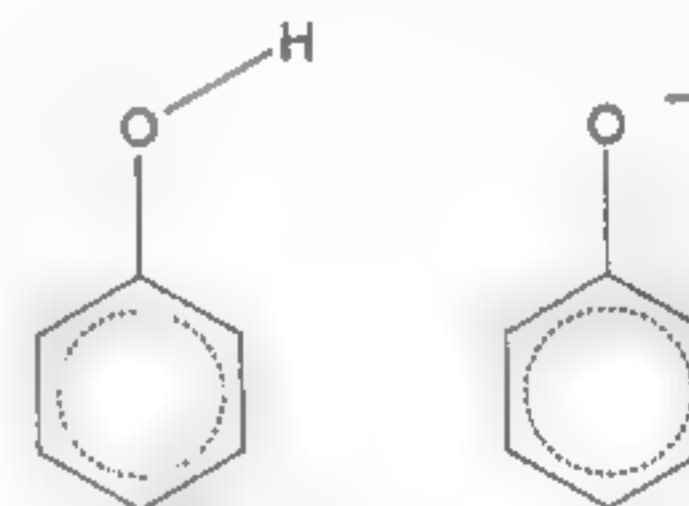
hüdrokinoon
(1,4-dihüdroksübenseen)

Fenoolid kui hüdroksüühendid kuuluvad alkoholidega ühisesse aineklassi, kuid neil on olulisi erinevusi. Fenoolide eripära põhjuseks on hüdroksüülrühma aromaatse tuuma tugev vastastikmõju, mis alkoholidel puudub.

Alkohol on äärmiselt nõrk hape. Tema reageerimisel leelisega tekib väga vähe alkoksiidiooni (alkoholaati). Fenoolid on märksa tugevamad happed, seepärast alkoksiidiooni (fenolaadi) tekkereaktsiooni tasakaal nihutatud paremale.



10. Iõsi küll, ka fenool on nõrk hape, süsihappest nõrgem, kuid ometigi ligi miljon korda tugevam hape kui etanool. Niisuguse erinevuse põhjustab fenoksiidiooni negatiivne ühistumine aromaatse tuuma π -elektronide süsteemiga. Sellist nähtust nimetatakse delokalisatsiooniks. Esmakordselt vaatlusime seda karboksüülhapete juures. Me näeme siinkohal uuesti, et laengu (või ka ainult elektronipaari) delokalisatsioon ehk laialimäärimine on energeetiliselt väga soodne, see stabiliseerib osa-



Nii nagu karboksüülhappe korralgi, laengu delokaliseerumine stabiliseerib fenoksiidiooni, ning eespool vaadeldud tasakaal on seepärast paremale nihutatud.

Teiselt poolt, laengu ja elektronipaari delokalisatsioon vähendab fenooli hapnimaatomi kui nukleofiilsustsentri nukleofiilsust. Seega alkoholid on nõrgemad happed kui fenoolid, kuid alkoksiidioon on tugevam nukleofiil kui fenoksiidioon.

Delokalisatsiooni tõttu on fenoksiidiooni nukleofiilsus justnagu laiali määratud aromaatse tuumas. Sama nähtus esineb ka fenooli molekulis, kuigi veidi nõrgemal määral. Tulemusena on fenooli aromaatne tuum tublisti nukleofiilsem kui asendamatua benseenituum. Seda näeme fenoolide ja eriti fenolaatide suuremas reageerimisvõimes, võrreldes benseeniga. Öeldakse ka, et fenoolis on aromaatne tuum aktiveeritud.

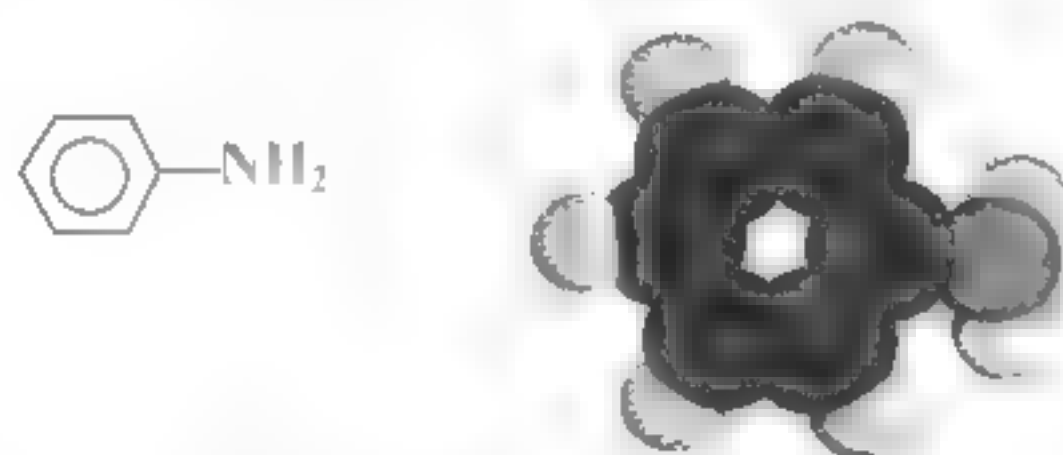
Tõepoolest, benseen reageerib broomiga vaid kõrgemal temperatuuril ja tingitud katalüsaatori manulusel. Seevastu fenool reageerib broomiga juba toatemperatuuril, kusjuures aromaatse tuumas asendub tervelt kolm vesiniku aatomit bromiga. Ka nitreerimisreaktsioon kulgeb fenooliga märksa ladusamalt kui benseeniga.

Hüdroksüülrühmast tingitud aromaatse tuuma reageerimisvõime kasv ilmneb oksüdeerimisreaktsioonides. Benseen oksüdeerub väga raskesti. Paljud fenoolsed ühendid, nii sünteetilised kui ka loodushäkkud, oksüdeeruvad õhuhapniku mõjul juba toatemperatuuril. Oksüdatsioonisaadused reageerivad edasi, tihtipeale ka omavahel liitudes. Niiviisi moodustuvad keeruka koostisega ja sageli tumeda värvusega ainete segud. Fenoolsete ühendite oksüdeerumist näeme tee tõmmise,

lõigatud puuvilja või kartuli tumenemisest õhu käes. Looduslikes materjalide duvad ensüümid oksüdaasid kiirendavad seda protsessi. Kuumutamisel ensüümid kaotavad oma aktiivsuse ja seetõttu tumenevad keedetud toiduained aeglasemini.

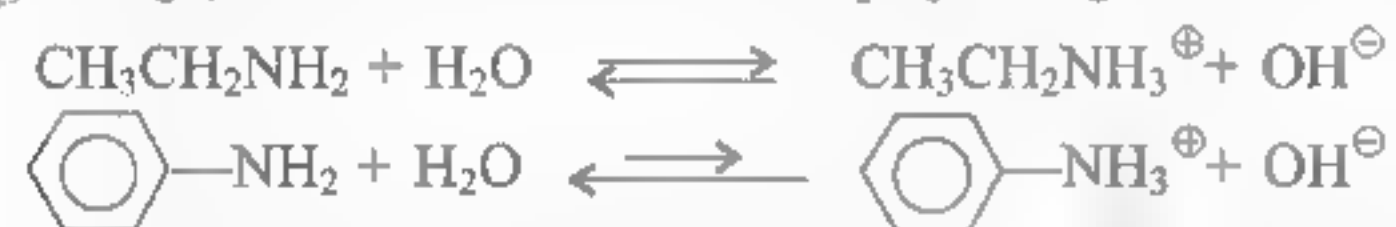
Mitte üksnes hüdroksüülrühm ei ole vastastikmõjus aromaatses tuumaga. Aromaatses tuumaga seotud halogeeniaatomi elektronipaar delokaliseerub osaliselt aromaatses tuumas. Seetõttu on halogeeniaatomi ja aromaatses tuuma süsiniku vaheline side väga tugev. Nukleofiilsed asendusreaktsioonid, mis lähevad alküül- ja arüülgeniididega üpris kergesti (alkoholi saamine jt.), ei toimu näiteks klorobenseeni puhul üldse.

Fenoolidega mõneta sarnased ühendid on **aromaatsed amiinid**. Aromaatsete amiinide kõige lihtsam esindaja on **aniliin** (aminobenseen ehk fenüülamiin).

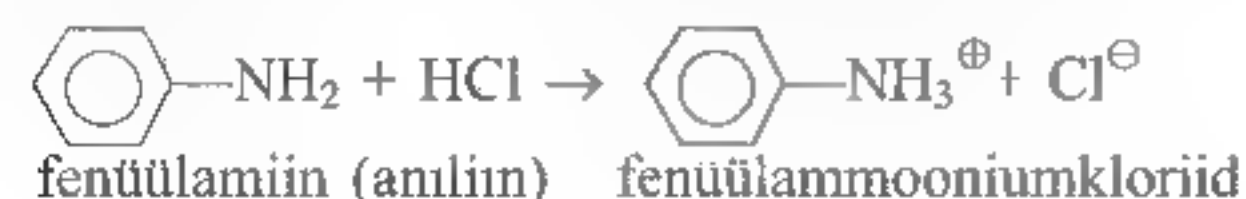


Kuigi fenoolid on happed ja aromaatsed amiinid alused, ühendab neid omavahel aromaatses tuuma ja sellega seotud asendusrühma vaheline vastastikmõju. Mõnel juhul on aromaatses tuumaga seotud aatomi elektronipaar delokaliseeritud, mis kutsub esile omaduste erinevuse, võrreldes vastavate alküülühenditega.

Fenool (samuti ka fenoksiidioon) on nõrgem nukleofiil kui alkohol (alkohoksiidioon). Täpselt samal põhjusel on aniliin ja teised aromaatsed amiinid palju nõrgemad nukleofiilid kui alküülamiinid. Analooiliselt, kui vaadelda toimet happes (prootoniga), on aromaatsed amiinid palju nõrgemad alused kui alküülamiinid.



Aniliin on miljon korda nõrgem alus kui etüülamiin, seepärast tavalised reaktsioonid ei näita tema vesilahuses aluselist reaktsiooni. Hapetega moodustub aniliin ja teised aromaatsed amiinid siiski ammoniumsoolasid sarnaselt alküülamiinidega:



Aromaatsed amiinid oksüdeeruvad kergesti, nii nagu kõik amiinid. Värvitu fenüülamiin muutub õhu käes seistes läbipaistmatult mustaks. Erinevalt fenoolide omale oksüdeerumisel hapnik ründab aromaatses tuuma, oksüdeerub amiinides peaaegu aminorühm. Moodustub hulk erinevaid saadusi, mis omakorda võivad telega reageerida (kondenseeruda).

Mitmed aromaatsed amiinid, eriti aga aniliin on tähtis keemiatööstuse tooraine. Ilma aniliinil toodetakse maailmas enam kui miljon tonni aniliini aastas, peamiselt benseeni redutseerimise teel.



Aniliini kasutatakse polümeeride valmistamisel, temast tehakse värvaineid, ravimeid, kummivulkanisaatoreid ja paljusid teisi keemiatooteid.

Aromaatsed amiinid, sealhulgas ka aniliin, on väga mürgised. Nad kahjustavad närvisüsteemi ja hemoglobiini veres. Aniliin imendub kergesti läbi naha. Mõningatel aromaatses amiinidel (nt. naftüülamiinil) on avastatud kantserogeenne toime. Niisama ohtlikud on aromaatsed nitroühendid, kuna organismis redutseeruvad nitrorühmad aminorühmadeks.

5. FENOOLID MEIE ÜMBER

Fenooli saadi varem peamiselt kivisöetõrvast. Praegu valmistatakse neid suuremalt osalt sünteetiliselt. Fenooli leidub puu-, põlevkivi- ja kivisöetõrvas. Nende tootmisprotsessis satub fenool loodusesse.

Ühehüdroksüülsed fenoolid on tugevad närvimürgid, mis kergesti imenduvad läbi naha. Mitmehüdroksüülsed fenoolid on erineva toksilisusega, mõned neist kahjustavad ka nahahaigusi. Üldiselt blokeerivad fenoolid redoksensuüme ning mõningaid elutähtsaid protsesse. Suures kontsentratsioonis toimivad fenoolid söövitavalt. Kõigil neil põhjustel kahjustavad fenoolid igasuguseid loom- ja taimorganisme. Sellel põhineb ka fenooli vesilahuse (vanem nimetus karboolhape) kasutamine desinfitseerimiseks. Fenool on kõige vanem Euroopa meditsiinis kasutatud antiseptik. Nüüd on ta küll ohutumate vahendite poolt välja tõrjutud.

Põlevkivitööstuse reostav toime on suurel määral seotud fenoolide sattumisega keskkonda. Põlevkivi utmisel vabanevad kresoolid (metüülfenooli isomeerid),

resortsiinid (1,3-dihüdoksübenseen ja selle metüül-, dimetüül- jt. derivaadid) on mitmed teised fenoolsed ühendid. Osa neist läheb otseselt heitvette, osa ulatub sademete poolt välja tuhamägedele veetavatest utmisjääkidest. Fenoolireostus on oluline osa Kirde-Eesti keskkonnaprobleemidest.

Süüski ei saa öelda, et kõik fenoolid on mürgised ja organismile kahjulikud. Paljud looduslikud ühendid on fenoolse iseloomuga. Nii on fenoolne ühend ka looduslikus kehavalkudes leiduv aminohape türosiin. Fenoolseid ühendeid leidub ka taimorganites (lehtedes, õites, viljades, vartes ja juurtes), kus neid ka sünteesitakse. Fenoolseid sünteesivad ka bakterid. Fenoolse iseloomuga on kõigis puitunud materjalides leiduv polümeer – ligniin. Selle struktuur on väga keeruline. Lignin sisaldavate materjalide lagunemisel moodustuvad looduses humiinained. Nii on oluline osa mulla orgaanilisest ainest, turbast ja pruunsöest fenoolse iseloomuga. Kuna põlevkivi ning kivisüsi on samuti taimse või bakteriaalse päritoluga, pole üllatav, et nende utmisel vabaneb fenoolseid ühendeid.

Paljud taimsed värvained on fenoolse iseloomuga, need on flavonoidid.

Taimedes esinevad need glükosiididena, mida nimetatakse antotsüanidideks. Need on punased, sinised või violetsed ning annavad värvuse paljudele taimedele (õied, lehed, viljad). Taimsed parkained – tanniinid – on samuti fenoolsed ühendid.

Tööstuses kasutatakse fenoolseid ühendeid miljoneid tonne aastas. Fenoolid valmistatakse polümeerseid aineid plastmasside tootmiseks või vaheühendite polümeeride saamiseks. Näiteks fenooli redutseerimisel saadakse tsükloheksaan, millest edasi valmistatakse nailon-6 lähteainet kaprolaktaami. Fenoolidest valmistatakse ka värvaineid, pestitsiide, ravimeid jpt. tooteid.

Fenoolid oksüdeeruvad kergesti õhuhapniku toimel, takistades samaaegselt teiste ühendite oksüdeerumist. Seepärast kasutatakse mõningaid fenoolseid ühendeid oksüdantidena, lisades neid toiduainetele (eriti rasvadele), parfümeeriaineteks ja ka polümeersetele materjalidele, et pikendada kauba kasutus- või säilivusaega. Toiduainetele lisatakse sageli sünteetilisi mittetoksilisi antioksüdante:

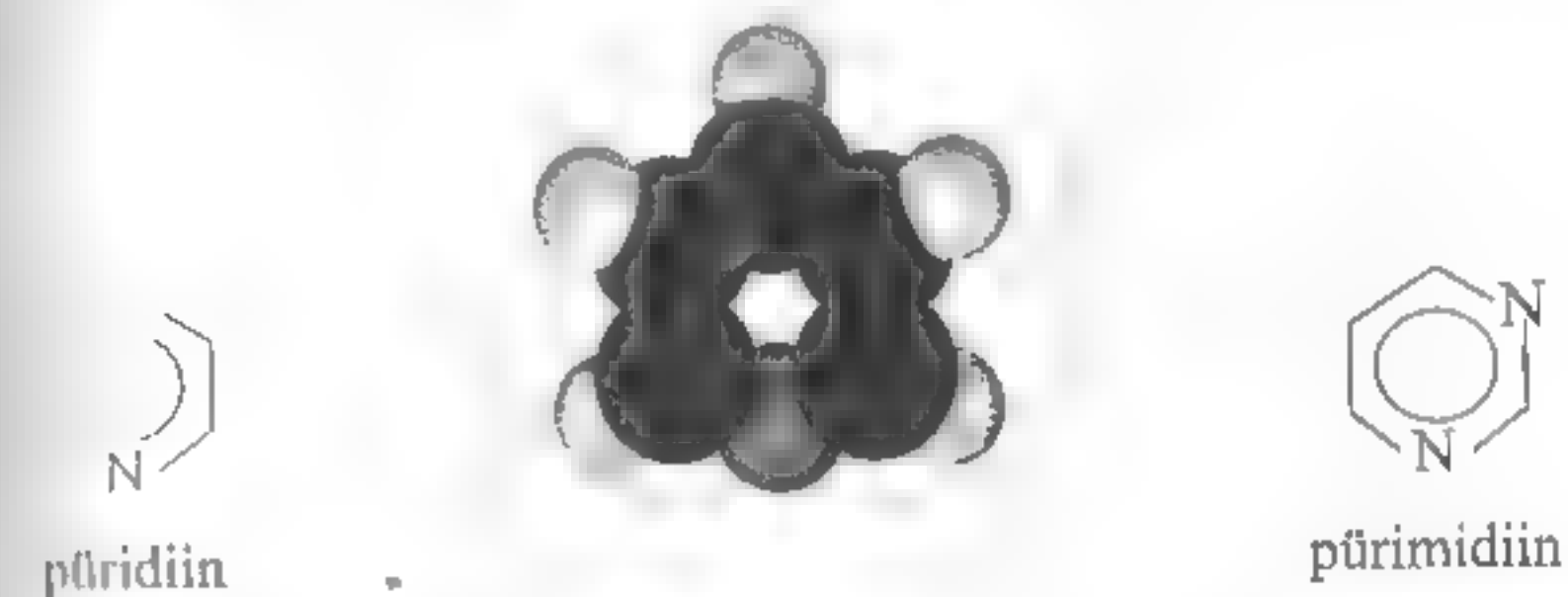


11 LÄMMASTIKU SISALDAVAD HETEROTSÜKLILISED ÜHENDID

Heterotsükliilisteks nimetatakse ühendeid, mis sisaldavad tsükli koosseisus heteroatomeid – lämmastikku, hapnikku, väävlit, fosforit, metalle jt. Paljud heterotsükliilised ühendid on omadustelt sarnased atsükliilistele, s.o. lahtise ahelaga ühenditega. Nii tuntakse tsükliilisi eetreid, amiine jt., mis käituvad nii nagu atsükliilised eetrid, amiinid jne. Nende eraldi käsitlemiseks pole vajadust.

Samal ajal tuntakse hulgaliselt ka aromaatsaid heterotsükliilisi ühendeid, millest on juba eelmises õppetükis. Neid võib nimetada ka heteroaromaatseteks ühenditeks. Heteroaromaatsete tuumade heteroatomiks on enamasti lämmastik, süsinik või väävel. Kõige enam, nii tehnikas kui looduses, kohtame lämmastikku sisaldavaid heterotsükliilisi ühendeid. Vaatleme neist mõningaid.

Püridiin on värvusetu, mürgine, ebameeldiva lõhnaga vedelik.



Püridiini leidub kivisöetõrvas. Looduses püridiini vabal kujul ei esine, kuid selle asendusderivaadid on väga levinud. Püridiin on suhteliselt nõrk alus, võrreldes aniliiniga, kuid ta moodustab samuti ammooniumsoolasid:



Ka **pürimidiinil** on sarnased omadused.

Pürrool on viielüliline aromaatsed heterotsükliiline ühend, omapärase lõhnaga vedelik, mis õhu käes kiiresti tumeneb (oksüdeerub). Erinevalt püridiinist puuduvad pürroolil aluselised omadused, sest tema lämmastiku aatomi elektronipaar on seotud aromaatses struktuuri moodustamiseks. Pürrooli aromaatses tuuma kuuest

π -elektronist on neli pärit süsinikult ja kaks lämmastikult. Prootoni sidumiseks lämmastiku aatomil elektrone üle ei jää.

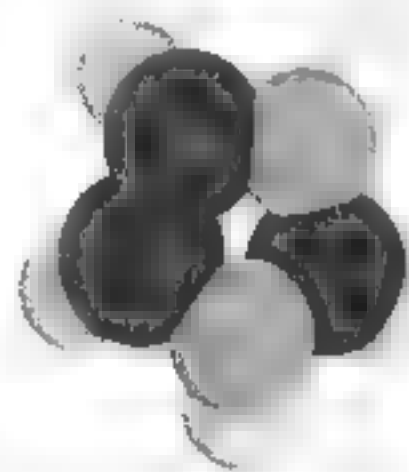
Seevastu **imidasooli** molekulis on teise lämmastiku aatomi elektronipaar ning imidasool on alus, tugevuse poolest alküülamiinide ja aniliini vahel. Seepärast kasutabki loodus imidasooli tuuma kui alust rea ensüümide aktiivsetes (vt. aminohape histidiin) prootoni sidumiseks või ülekandmiseks.



pürrool



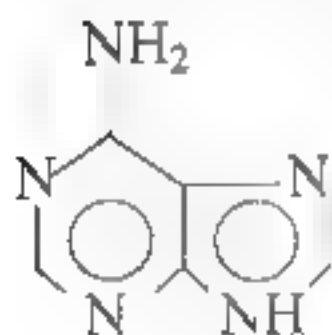
imidasool



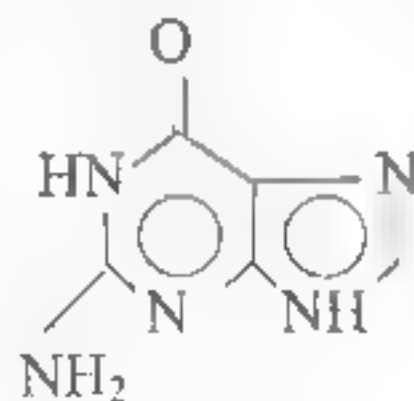
puriin

Loetelu lõpetame **puriiniga**, mille tsükel esineb paljude looduslike ühete molekuli struktuuris. Puriini ehitus on selline, nagu oleks pürimidiini ja imidasooli tuumad kokku kleepunud.

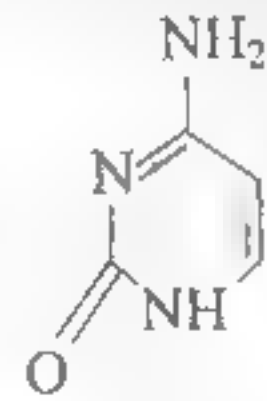
Bioloogiakursusest mäletad, et nukleiinhapetes leidub viis nukleiinalust



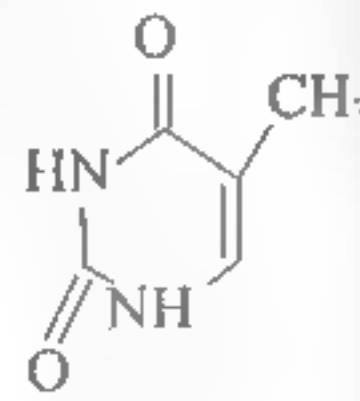
adeniin



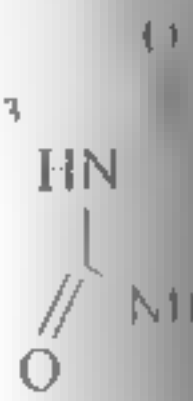
guaniin



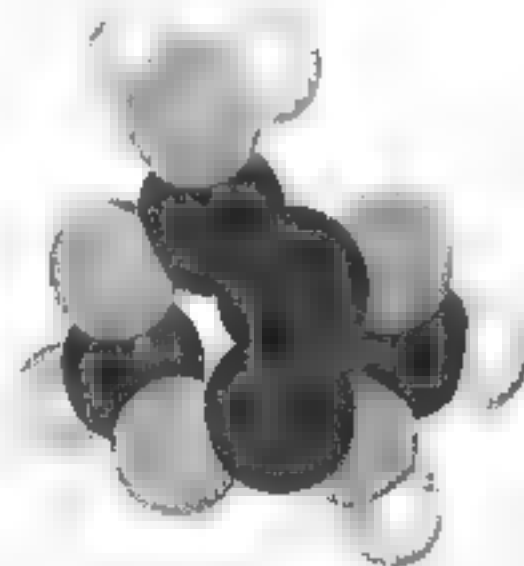
tsütosiin



tümiin



urat



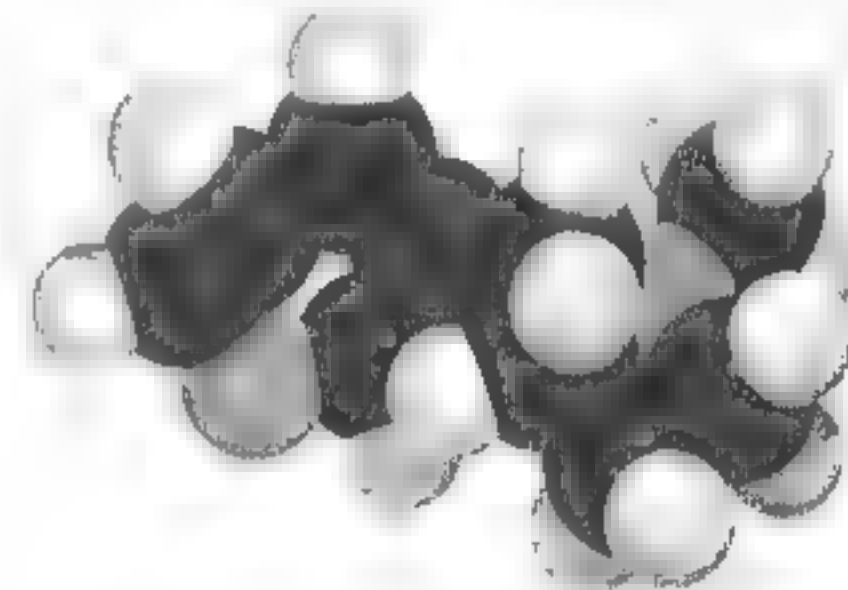
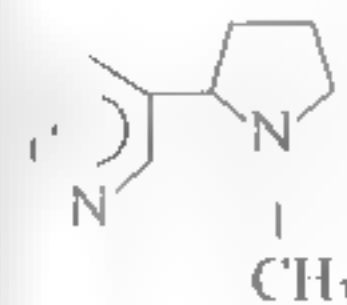
Adeniin ja guaniin sisaldavad puriinituuma, seepärast nimetatakse neid puriinalusteks. Ülejaanud kolm ühendit on pürimidiinalused.

Nukleiinhapete bioloogilised omadused - pärilikkuse edasikandmine ja valkude ehituse juhtimine - on tingitud nende võimest teineteist vesiniksidemete moodustumise kaudu "ära tunda". Paare moodustab pürimidiinalus temale vastava puriinalusega: DNA-s adeniin - tümiin (2 vesiniksidet) ja guaniin - tsütosiin (3 vesiniksidet). Joonista need paarid! Nukleiinaluste valikulisel seostumisel põhinevate protsessidest, nagu DNA kaksikspiraali moodustumine, replikatsioon, transkriptsioon jt., oli põhjalikult juttu bioloogia õppimisel.

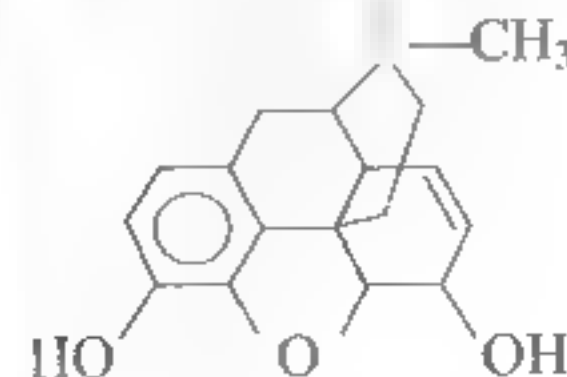
Lämmastikku sisaldavad heterotsüklid esinevad ka **alkaloidide** struktuuris. Alkaloide leidub mõnedes taimedes ja neil on tugev füsioloogiline toime. Alkaloidide lahutamiseks töödeldakse taimematerjali happe vesilahusega, milles alkaloidid lahuvad ammoniumsoolade kujul. Lahuse leelistamisel alkaloidid sadenevad.

Harilikult esineb mingis taimes terve rühm lähedase struktuuriga alkaloidide. Me tuntakse umbes 3000 alkaloidi. Nende toime sõltub kogusest. Väikestes doosides on paljud alkaloidid mõjusad ravimid. Suuremad kogused on enamasti tapvalt mõjused. Mitmed alkaloidid või nende segud on tuntud narkootikumidena.

Üks lihtsaima ehitusega alkaloididest on **nikotiin**, püridiini derivaat, mida leiab tubakas.



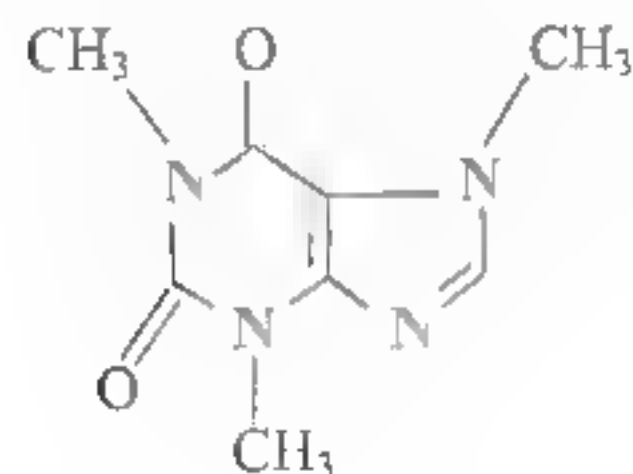
Morfiin koos lähedaste alkaloididega (papaveriin, kodeiin) sisaldub mooniku-kultuuri kuivatatud piimmahlas - oopiumis. Morfiin on üks tugevamatest valuvaigistajatest, kuid kahjuks tekitab kiiresti sõltuvuse (narkomaania).



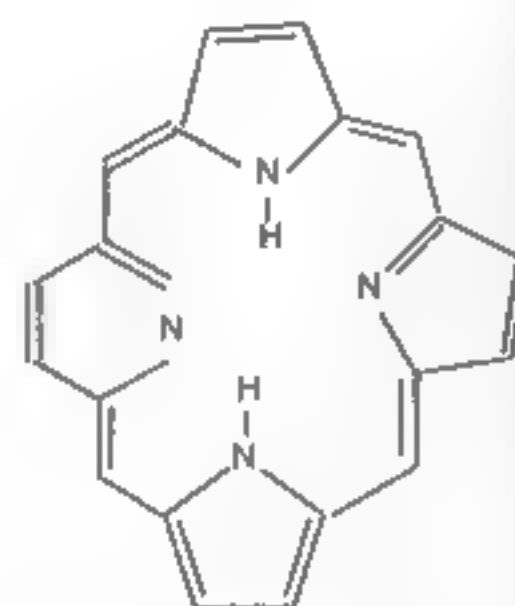
morfiin

Kofeiin on puriini derivaat, mida leidub kohviubades ja tees. Kofeiin on tugeva toimega. Liigne kohvijoomine võib olla küll ebasoovitav harjumus, kuid vust kofeiin ei tekita.

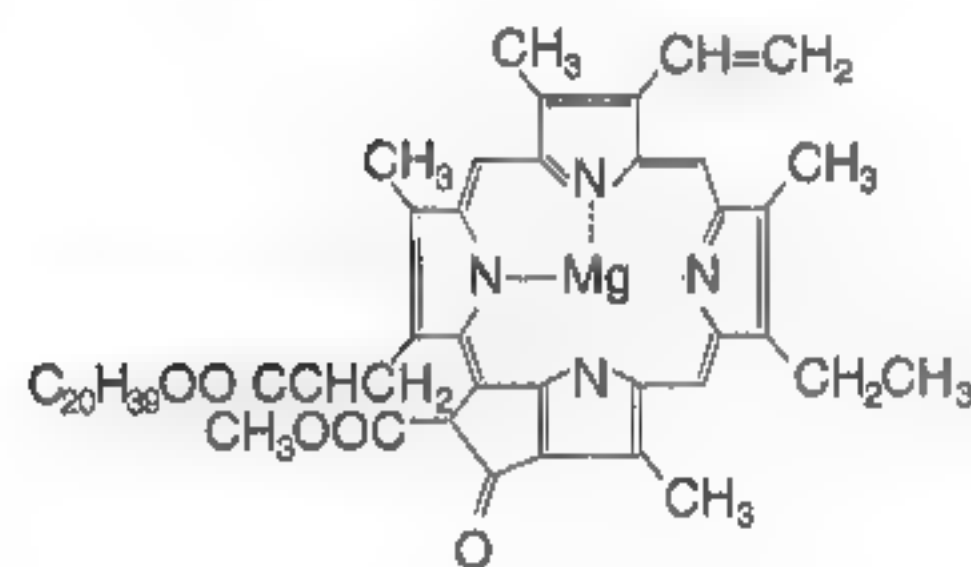
Pürroolituumade osavõtul on ehitatud mitmed keerulised, kuid eluliselt tähtsad looduslikud ühendid. Mõnedes neist võib eristada **porfiini** tuuma, mis just koosneb neljast pürrooli tuumast.



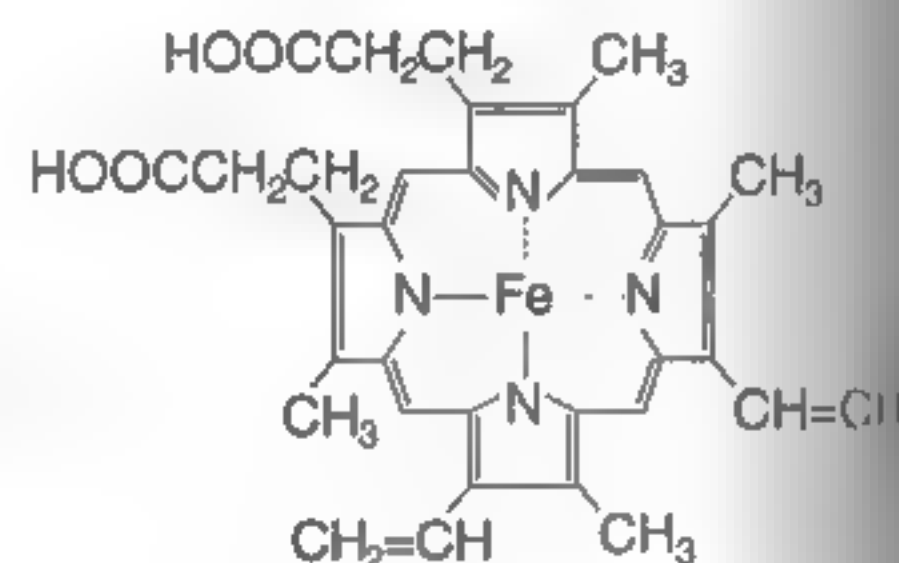
kofeiin



porfiin



klorofüll a



heem

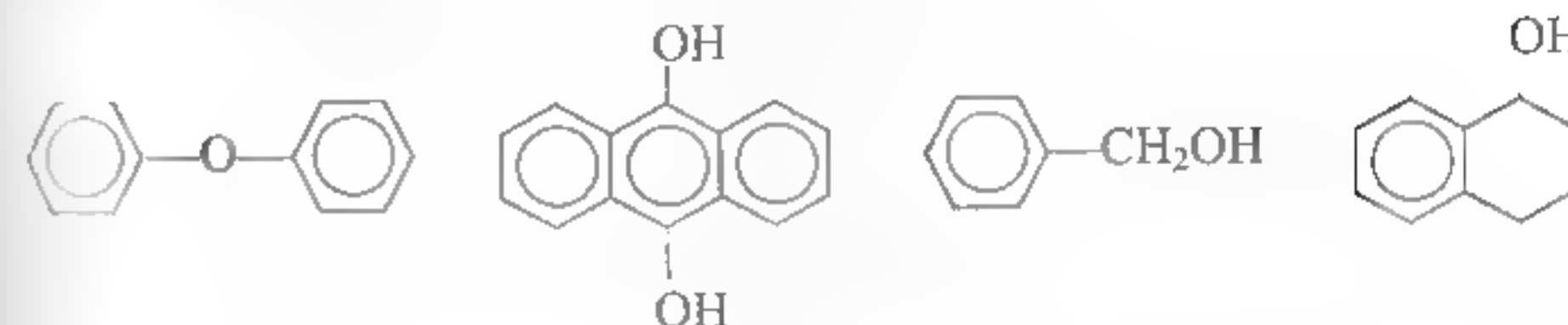
Looduses esinevad porfiini keemilised asendusderivaadid **porfüriinid**. Tegemist on looduslike ühenditega, mis sisaldab Fe(II) aatomit ning seostunult valguga moodustavad hemoglobiini, ja magneesiumiga komplekseeritud **klorofüllid**, mis on seotud valguga seotud.

Porfiintsüklile lähedast tuuma omab tsuaankobalamiin ehk **vitamiin B₁₂**. Seda toodavad ainult mikroorganismid, kuid mitte taimed. Meie saame seda eluliselt tähtsat vitamiini ainult loomse toiduga.

Klorofüll, vitamiin B₁₂ jt. looduslike ühendite täieliku sünteesi teostas teadlane R. Woodward. Seda peetakse orgaanilise keemia üheks kõige silmapaistvaks saavutuseks.

ÜLESANDED

Nimeta, kas ühend on alkohol, eeter või fenool!



Punktis 10.5 on nimetatud põlevkivi töötlemisel eralduvaid fenooli. Kirjuta nende struktuurivalemid ja anna neile nimetused!

Võrdle fenooli ja tolueni keemistemperatuure ja selgita sellise erinevuse põhjused.

Sõnasta delokalisatsioon võimalikult lihtsalt, kuid täpselt. Milliseid omadusi põhjustab delokalisatsioon?

Millised ioonid on lahuses, kui segada a) naatriumetoksiid (alkoholaat!) etanoolis ja fenool; b) naatriumfenoksiid ja metanool; c) fenüülammooniumkloriid vees ja etüülamiin; d) püridiiniumkloriid vees ja imidasool.

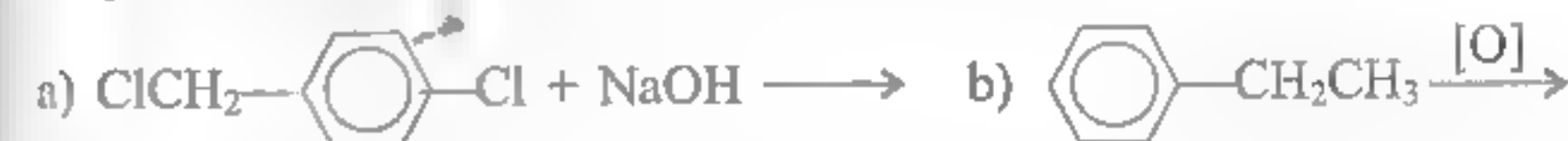
Mil viisil saab eraldada nikotiini tubakamassist? Kirjuta võrrandid.

Kirjuta fenooli nitreerimisreaktsioon (tekivad o- ja p-isomeerid).

Kirjuta fenooli ja aniliini reaktsioonid broomiga (o- ja p-isomeerid).

Millised aminohapped võivad anda fenoolile iseloomulikke reaktsioone? Nitrofenoolid on muide kollast värvi. Milline protsess võiks olla nähtuse taga, et valgulised materjalid, ka nahk, muutuvad lämmastikhappe toimel kollaseks?

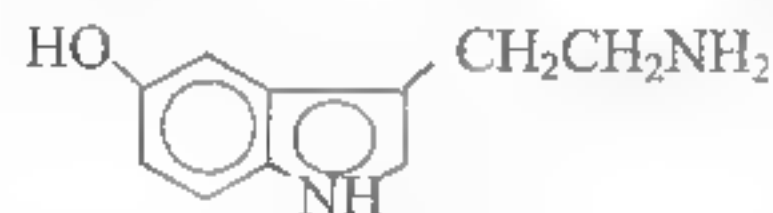
1. Kirjuta reaktsioonisaadused:



1. Miks on polükloropolütsüklilised ühendid (dioksiinid jt.) nii püsivad looduses keskkonnas? (Kas klorobenseeniga on võimalik teha nukleofiilset asendust? Selgita!)

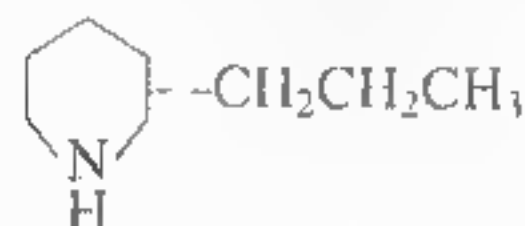
2. Aldehüüde saadakse alkoholide oksüdeerimisel. Kas bensaldehüüd saaks fenooli oksüdeerimisel? Kuidas valmistada bensaldehüüdi?

13. Miks ei saa aniliini ja fenooli säilitada lahtises nõus?
14. Miks lahustub aniliin vees halvasti, kuid soolhappes väga hästi?
15. Serotoniin osaleb närviimpulsside edasikandmisel kesknärvisüsteemis.



Ta moodustub organismis trüptofaanist. Mille poolest erineb serotoniini molekul trüptofaani omast? Milliseid reaktsioone on võimalik teostada serotoniiniga?

16. Pärimuse järgi tapeti Sokrates surmaputke leotisega. Ilmselt põhjustas Sokrates surma väga mürgine alkaloid koniin. Uuri koniini struktuuri.



On see aromaadne ühend? Milline on koniini kui aluse tugevus, võrreldes piperidiiniga? Kirjuta koniini reaktsioon a) happega; b) bromobutaaniga; c) etüülnaadiga.

17. Kui morfiin täielikult muuta etaanhappe estriks, saadakse heroiin, mis on veelgi tugevam narkootikum. Kirjuta heroini struktuurivalem!

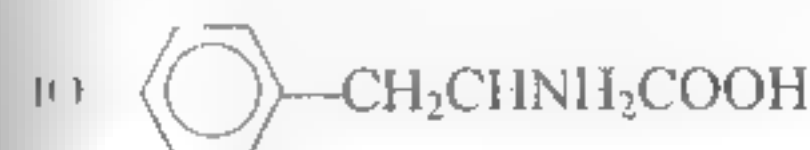
ROBERT B. WOODWARD (1917–1979), Harvardi ülikooli professor, oli oma ajastu väljapaistvamaid keemikuid, teda peetakse tänapäeva orgaanilise sünteesi loojaks. Sai Nobeli preemia 1965. a. Woodward määras paljude keeruliste looduslike ühendite (penitsilliin, strühniin jt.) struktuuri, arendas edasi teoreetilist keemiat ja leiutas uusi sünteesimeetodeid. Tema tähtsaim saavutus seisneb aga järgmises. Sajandi keskpaiku kujunes välja laialt tunnustatud seisukoht, et kuigi osatakse sünteesida keerulisi ühendeid, leidub looduses selliseid ülikeerulisi aineid, mille süntees ei ole inimesele jõukohane. Woodward murdis selle psühholoogilise barjääri, teostades kiniini, kolesterooli, klorofüllil jpt. ainete sünteesi, sealhulgas vitamiini B₁₂ enam kui saja-etapilise täieliku sünteesi.



II. DISTAV OSA

II.1. ORGAANILISTE ÜHENDITE LIIGITAMINE

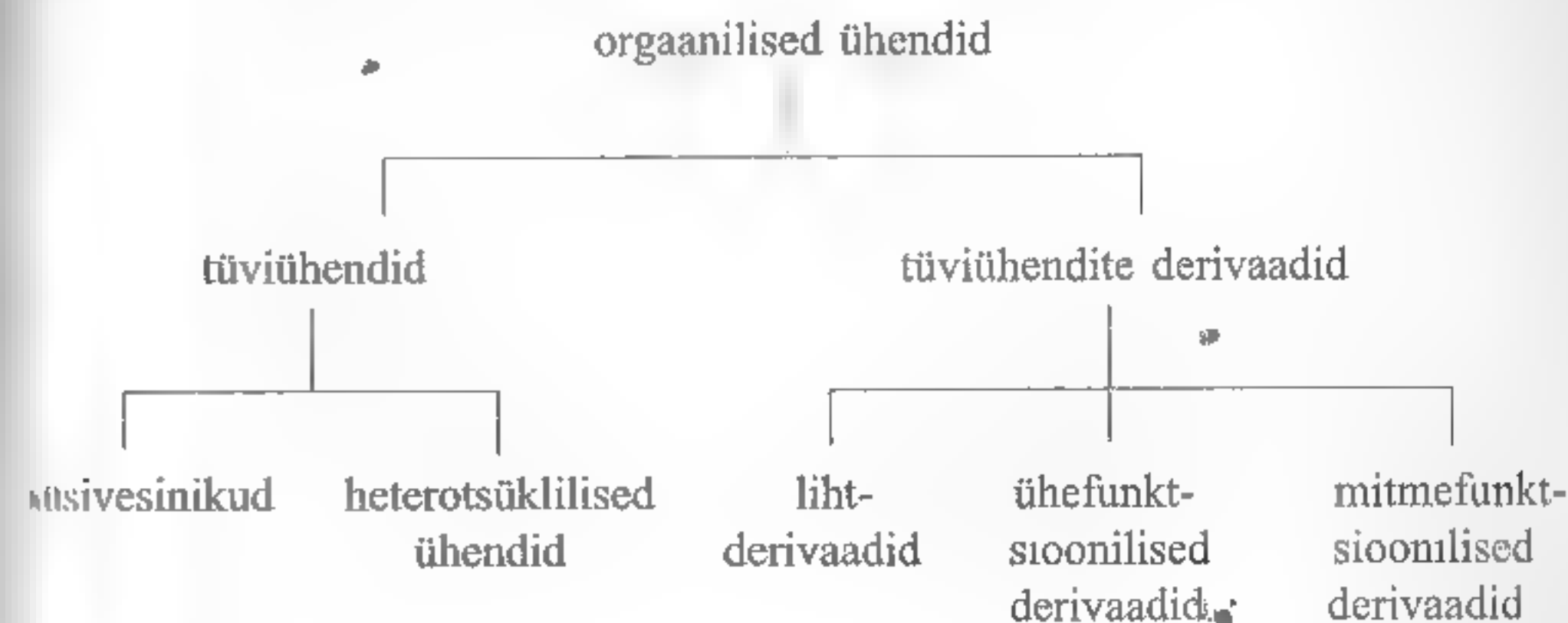
Bioloogid liigitavad oma objekte väga süsteemikindlalt. Iga elusolendi jaoks on võimalik määrata tema liik, perekond, sugukond jne. Orgaanilisi aineid nii üheselt paigutada ei saa. Näiteks aminohapet türosiini



ei liigitata nii karboksüülhapete kui amiinide hulka, peale selle on ta ka aromaadne ühend, fenool ja sedapidi hüdroksüühendite alla paigutatav.

Orgaanilisi ühendeid liigitatakse kõige üldisemalt kas süsinikahela iseloomu järgi või funktsionaalrühmade alusel. Esimene viis on klassikaline ja kajastub ka vanemate õpikute ülesehituses. Tänapäeval eelistatakse klassifitseerimist funktsionaalrühmade järgi. Millist liigitust eelistada, sõltub sellest, mida peetakse vajalikuks esile tuua.

Kui lähtume tüviühendi mõistest (vt. p. 2.3.), võime orgaanilisi ühendeid vaadelda kui teatud tüviühendite asendusaaadusi. Sellisel juhul saame järgmise skeemi:



Süsivesinikud omakorda jaotusid järgmiselt:
süsivesinikud



On ilmne, et kõik tüviühendite derivaadid lugitakse veel süsivesinikahelaks ja seetõttu ka süsivesinike jaotuse kohaselt.

Ühendeid, mis sisaldavad ainult ühte liiki funktsionaalseid rühmi, nimetatakse **ühefunktsioonilisteks**. Ühendeid, mis sisaldavad eriliigilisi funktsionaalseid rühmi, nimetatakse **mitmefunktsioonilisteks**.

Tähtsamad funktsionaalsed rühmad ja aineklassid

Funktsionaalne rühm		Aineklassi nimetus
halogeen-	—Hal	halogeenühendid
hüdroksüül-	—OH	alkohol või fenool
alkoksü-	—OR	ceter
	O	
aldehüüd-	$\begin{array}{c} \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{O} \end{array}$	aldehüüd
	//	
karbonüül-	$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{O} \end{array}$	ketoon
karboksüül-	COH	karboksüülhape
	O	
ester-	$\begin{array}{c} \text{COR} \\ \\ \text{O} \end{array}$	ester
	//	
amiid-	—CNH ₂	amiid
amino-	—NH ₂	amiin
nitro-	NO ₂	nitroühend

Funktsionaalseid rühmi on palju. Meie õppisime vaid kõige tähtsamaid. **Jätta funktsionaalsed rühmad ja nende vastavate aineklasside nimetused hästi meelde.**

Mitmefunktsioonilised ühendid on näiteks hüdroksüaldehüüdid, hüdroksühapped, aminohapped, nitrofenoolid.

ORGAANILISTE ÜHENDITE NIMETAMINE

Nagu teistelegi tundmaõpitud objektidele, andis inimene ka uutele ainetele nimetused juhuslikult. Esialgu suudeti aineid eristada vaid väliste tunnuste ja omaduste järgi. Ettekujutus aine struktuurist ning selle kindlakstegemise oskus leidsid ju palju hiljem. Siis aga hakati otsima võimalusi, nimetada aineid nõnda, et nimetus kajastuks ka nende keemiline loomus või isegi keemiline struktuur. Seevast on veel tänapäevalgi orgaanilises keemias paralleelselt käibel erinevaid aine nimetusi. Üldiselt võib neid jaotada triviaalnimetusteks ja süstemaatilisteks nimetusteks.

Triviaalnimetused viitavad sageli looduslikule materjalile, millest aine esmakordselt eraldati – sidrunhape, sipelghape, piimasuhkur (laktoos), kofeiin, või aine omadustele – parkhape, nuuskpiiritus. Vahel näitab nimetus päritolu või avastamise kohta – berliini sinine, indigo, bornool, või avastaja nime – Grignardi reaktiiv, Michleri ketoon. Barbituurhape, kaasaegsete ravimite – barbituraatide eelkäija, leidis A. von Bayer 1864. a ning nimetas oma sõbratari Barbara järgi, kellele ta püüdis leida sobivat peavalurohtu. Kuna keerulise struktuuriga ühendite süstemaatilised nimetused on kohmakad, lisandub tänapäevalgi uusi triviaalnimetusi.

On võimalik eristada pooltriviaalseid – poolsüstemaatilisi nimetusi, mis teatud määral vihvavad aine struktuurile, näit. etüülpiiritus, amüülalkohol, äädikhape, fenool jne, kuid sel pole suuremat tähtsust, sest hulk nimetusi on eksitavad. Karbonylhape (fenool) ja pikriinhape (trinitrofenool) on küll happeliste omadustega, pole aga karboksüülhapped, bensoolil (benseeni vananenud nimetus) pole midagi ühist alkoholidega jne.

Tasub meelde jätta mõned mõisted ja eeskütted, mis pärinevad triviaalnomenklatuuri valdkonnast, kuid on laialt kasutusel:

1) asenduste arvu süsiniku või mõne teise elemendi aatomi juures vahetatakse nimetustega (lühetega) *primaarne* (prim-), *sekundaarne* (sec-), *tertsiaarne* (tert-):

	alkohol	kloriid	amiin
primaarne (üks süsinik- asendusrühm)	$R-CH_2OH$	$R-CH_2Cl$	$R-NH_2$
sekundaarne (kaks süsinik- asendusrühma)	$\begin{array}{c} R \\ \diagdown \\ HOH \\ \diagup \\ R \end{array}$	$\begin{array}{c} R \\ \diagdown \\ HCl \\ \diagup \\ R \end{array}$	$\begin{array}{c} R \\ \diagdown \\ H \\ \diagup \\ R \end{array}$
tertsiaarne (kolm süsinik- asendusrühma)	$\begin{array}{c} R \\ \\ R-OH \\ \\ R \end{array}$	$\begin{array}{c} R \\ \\ R-Cl \\ \\ R \end{array}$	$\begin{array}{c} R \\ \\ R-N \\ \\ R \end{array}$

2) süsivesinike või süsivesinikrühmade nimetustes kasutatakse eesliiteid:

n – (normaalne) lineaarne ahel

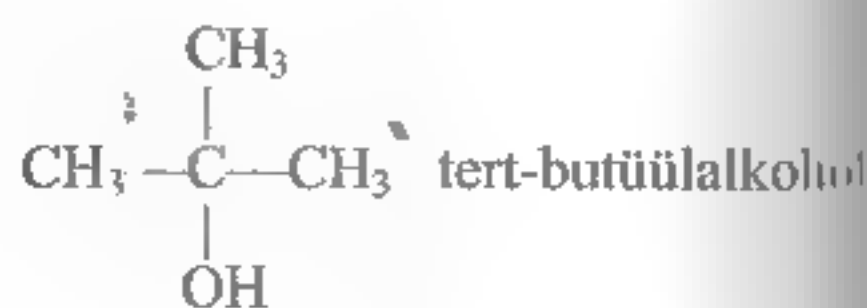
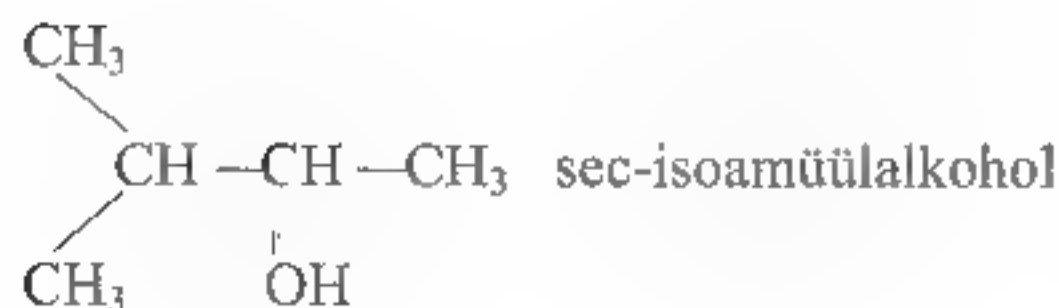
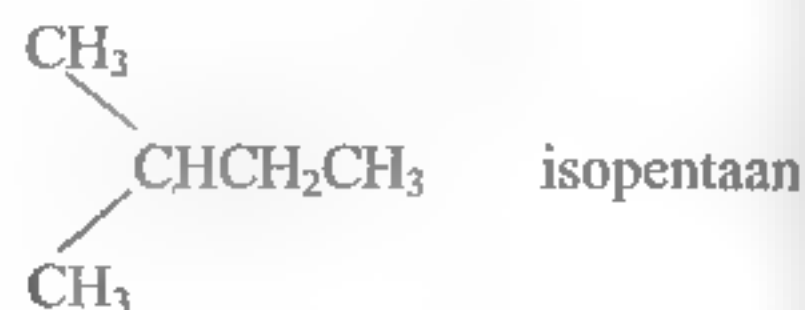
iso – ahela lõpus sekundaarne fragment $(CH_3)_2CH-$

sec – ahelas esineb sekundaarne süsinik

tert – ahelas esineb teretsiaarne süsinik

NAITEKS:

$CH_3CH_2CH_2CH_3$ n-butaan



Süsteemaatiline nomenklatuur püüab luua üldise süsteemi kõigi orgaaniliste ühete jaoks, lähtudes nende struktuurist. Sageli peetakse süsteemaatiliseks nomenklatuuriks vaid rahvusvahelist IUPAC'i nomenklatuuri. Tegelikult on süsteemilisi nomenklatuure palju, mõned neist osaliselt kasutusel praegugi.

Mistahes süsteemaatilise nomenklatuuri põhimõte on selles, et igale ühendile anda nimetus, mille põhjal võiks täiesti üheselt kujutada ühendi keemilise struktuuri.

Varasemates nomenklatuurides vaadeldi aineid lihtsaimate ühendite asenduslihtsena. Nii oli etaan – metüülmetaan, propeen – dimetüülmetaan, 2,3-dimüülbutaan – dimetüülisopropüülmetaan.

Alkeenide nimetused lähtusid etüleenist (eteenist) ja alküünidel analoogiliselt etüleenist (etüünist). Alkohole vaadeldi karbinooli (metanooli) asendussaadustena. Nõnda on etanool metüülkarbinool, 2-butanool on metüületüülkarbinool.

Karboksüülhapete puhul kasutati triviaalnimetusi või lähtuti struktuurilt kõige edasema tuntud happe nimetusest. Karboksüülhapete derivaatide nimetused olid eelkõige kahesõnalised: etüületanaat – äädikhape etüülester, butaanamiid – võihappe amiid jne. Aldehüüde vaadeldi samuti vastavuses karboksüülhapetega. Nii on etanooli äädikhape aldehüüd ehk atseetaldehüüd. Ketoonide nimetused moodustati tavaliselt ketorühmaga seotud rühmade nimetustest, näiteks 2-butanoon on metüületüülketoon.

Praegugi on kasutusel, kuid IUPAC'i nomenklatuuris aktsepteerimata, asendussuukoha tähistamine kreeka tähtedega (p. 9.9.). Tasub meelde jätta, et vanemates nimetustes, ja biokeemias veel praegugi tähistab eesliide *oksü-* hüdroksüülrühma.

Universaalse süsteemaatilise nomenklatuuri alused pärinevad keemikute rahvusvaheliselt kongressilt Genfis 1892. a. (nn. Genfi nomenklatuur, mille põhimõteline olemus seisnes tüviühendi idee sissetoomises). Selle areng viis lõpuks rahvusvahelise nomenklatuursüsteemi vastuvõtmiseni IUPAC'i kongressil 1957. a. Järgmistel aastatel on pidevalt tehtud täiendusi IUPAC'i nomenklatuuri reeglites. IUPAC'i reeglid ehk nomenklatuur on tunnustatud kogu maailma keemikute poolt.

11.3. IUPAC'i NOMENKLATUUR

Orgaanilise keemia kursuse vältel õppisime kasutama IUPAC'i nomenklatuuri samade ühendite nimetamiseks. Võtame need reeglid lühidalt kokku.

Lahtise ahelaga küllastunud tüvisüsivesiniku nimetus moodustatakse liite lisamisega süsinike arvu tähistavale kreekakeelsele arvsõnale. Alkaanide rea esimene liikme jaoks kasutatakse triviaalnimetusi.

Kinnise ahelaga tüvisüsivesinike nimetused moodustatakse samal viisil, lisades eesliite *tsüklo-*.

Küllastumata tüvisüsivesiniku nimetus tuletatakse vastava küllastunud ühendi nimetusest, asendades liite *-aan* liitega *-een* või *-iin* vastavalt kaksik- või kolmiksideme tähistamiseks. Vajadusel näidatakse ära ka kordse sideme asukoht. Sel juhul nummerdatakse süsiniku aatomid alates kordsele sidemele lähemast ahela otsast ning näidatakse iga sideme asukoht eraldi vaikseima numbriga ühendi nimetuses.

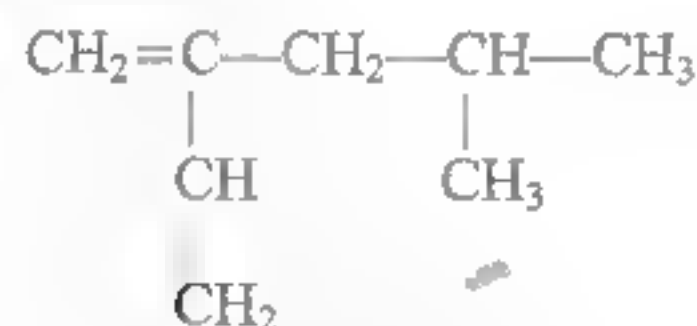
Kui molekulis on rohkem kui üks kordne side, kasutatakse sõnalõpu eesliite *di-*, *tri-*, *tetra-* jne.

Aromaatsid ja heterotsükliilisi tüviühendeid nimetatakse tavaliselt triviaalnimetustega.

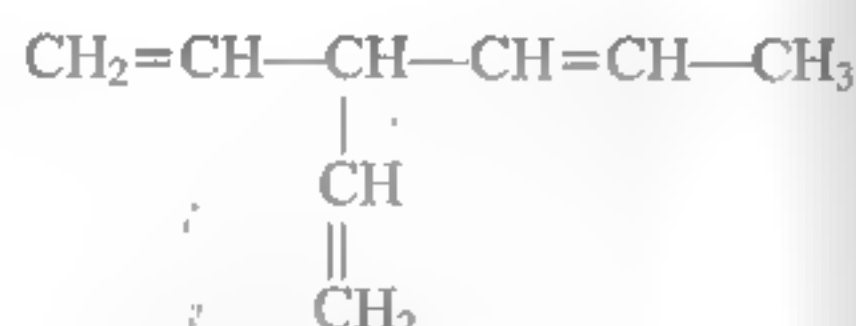
Lihtderivaate vaadeldakse kui tüviühendi asendussaadusi.

Tüviühendi määramisel peame silmas järgmist: a) alati eelistame heterotsüklilist ühendit, b) süsivesinikest eelistame suurema kordsete sidemete arvuga ühendit, c) muidel juhtudel on eelistuseks suurem süsiniku aatomite arv ja selle võrdkorral suurem asendajate arv.

NÄIDEKS:



2-isobutuul-1,3-butadien



3-etenüül-1,4-heksadien

Asendusrühma tunnuseks on liide *-üül*. Süsivesinikasendusrühmades nummerdatakse süsiniku aatomid alates süsinikust, mis on seotud tüviühendi süsinikuga. Hargneva asendusrühma puhul tuleb omakorda eristada asendajaid ning näidata nende asukohad.

Selguse huvides kasutatakse siis sulgusid: (vt. esimene eelmistest näidetest) (2-metüülpropüül)-1,3-butadien.

Funktsionaalseid rühmi on kahte tüüpi. Ühtesid saab tähistada ainult eesliitega (*-ül*) ja nendega toimitakse nagu süsivesinikasendajatega. Teisi saab tähistada nii eesliite kui ka lõpliidetega. Nende omavaheline eelistus on näidatud järjestusega allpool, mille alguses on tähtsamad funktsionaalrühmad. Eelistus väljendub selles, et funktsionaalrühma, milleks amino- ja hüdroksüühendi sisaldav ühend loetakse kuuluvaks alkoholide klassi ning selle nimetus omandab lõppliite *-ool*. Sarnaselt kuuluvad hüdroksüühendi karboksüülhapete klassi ja nimetatakse lõpuga *-hape*.

	Eesliide	Lõppliide
NH_4^+		R-ammoonium ¹
COOH	karboksü-	-karboksüülhape ²
COOH	-	-hape ³
SO_3H	sulfo-	-sulfoonhape
COOR	—aat ³
CONH_2	—	amiid ³
CHO	formüül-	-karbaldehüüd ²
CHO	okso-	-aal ³
CO-	okso-	-oon ³
OH	hüdroksü-	-ool
NH_2	amino-	-amin
-NO_2	nitro-	—
-OR	(alk)oksü-	—
Cl	kloro-	—

R – tüviühendile vastava rühma nimetus
kui on seotud tsükliga

Funktsionaalse rühma süsinik arvatakse tüviühendi koostisse ja saab asendinumbriga

Juhul, kui funktsionaalse rühma süsinik arvatakse tüviühendi koostisse (vt. tabel), valitakse tüviühend selliselt, et funktsionaalse rühma süsinik kuuluks selle süsinikahelasse ning saaks asendinumbriks üks. Edasi jälgitakse eespool nimetatud eelistusreegleid, kui selleks on vajadust.

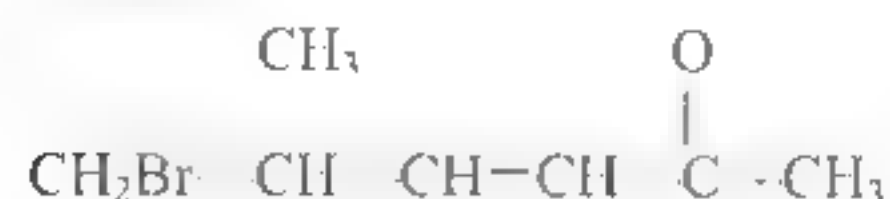
Kui tüviühendi nimetuse ees on küllastumatus asukohta näitav kohanumber paigutatakse ühendi klassi määrava funktsionaalse rühma kohanumber lõpette:



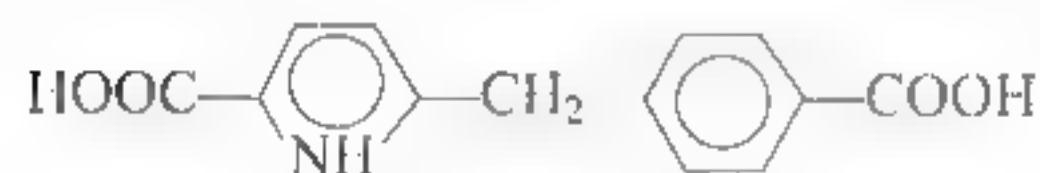
Võimaluse korral nummerdatakse asendid nii, et kohanumbrid oleksid võimalikult madalad.

Kõik eesliidetega tähistatavad asendajad näidatakse tähestikulises järjekorras tüviühendi nimetuse ees koos kohanumbritega.

NAH



- 1) klassi määrav rühm: $-(\text{C})\text{O}-$ (-oon)
- 2) tüviühend: hekseen
- 3) asendajad: $-\text{Br}$ (bromo), CH_3- (metüül-)
- 4) nimetus: 6-bromo-5-metüül-3-hekseen-2-oon



- 1) tüviühend: pürrool
- 2) klassi määrab: $-\text{COOH}$ tüviühendi juures
- 3) asendaja: $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$
- 4) asendaja asendajas: $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$
- 5) nimetus: 5-(4-karboksüfenüülmetüül)-2-pürroolkarboksüülhape

NAH: heterotsüklites algab numeratsioon heteroaatomist.

Lohutuseks võib kinnitada, et igapäevaelus kuigi keeruliste nimetustega ainetest ei tule, sest tehnikas, meditsinis jm. eelistatakse triviaal- või lühendnimetusi. Kahjuks need enamasti ei näita aine keemilist loomust.

Lihtsamatel juhtudel on lubatud ja otstarbekohane kasutada funktsionaalset nomenklatuuri (nimetatakse ka radikaalfunktsionaalnomenklatuuriks), nagu näiteks isopropüülkloriid, butüülakohol, dietüüleeter, metüülfenüülketoon. Seda käsitletakse p. 3.1. ja 4.3.

ÜLESANDED

Nopi õpiku tekstist välja erinevad halogeeniühendite tüübid (mitte üksikühendid) ning liigita need p. 11.1. eeskujul või endale sobival viisil.

Teie sama lämmastikuühenditega.

Mitu isomeerset pentüülrühma on olemas? Anna neile nimetused:

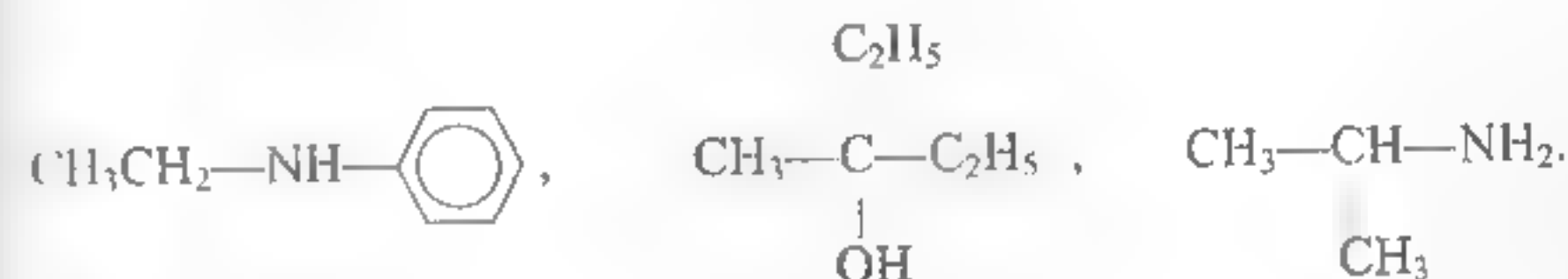
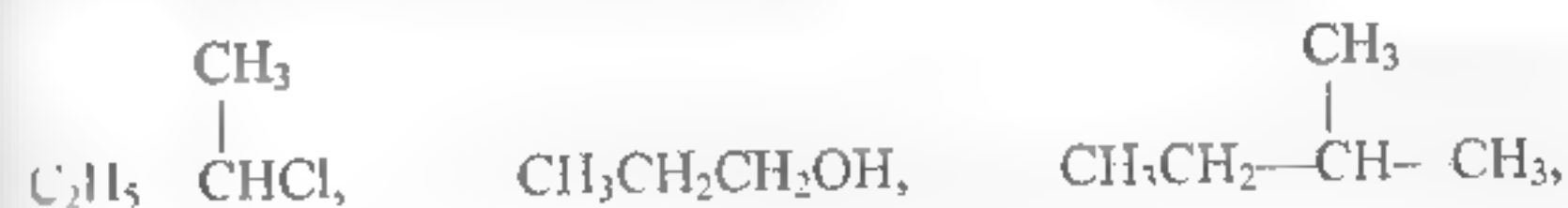
a) rangelt rahvusvahelise nomenklatuuri järgi ja

b) kasutades tähistusi n-, iso-, sec-, tert-.

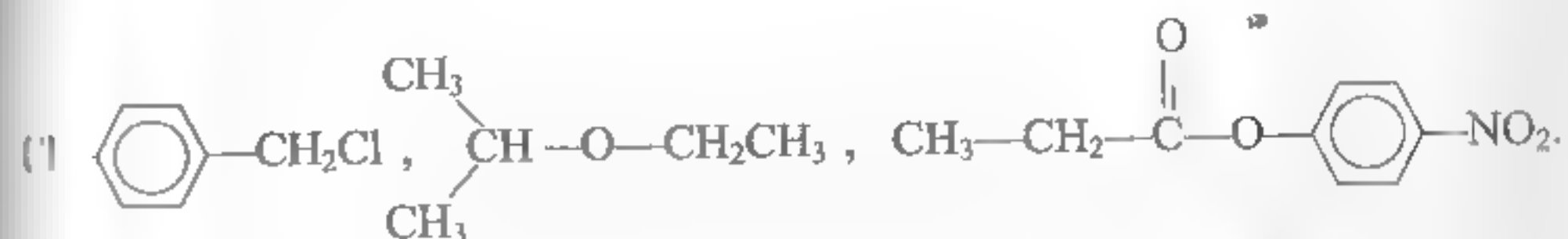
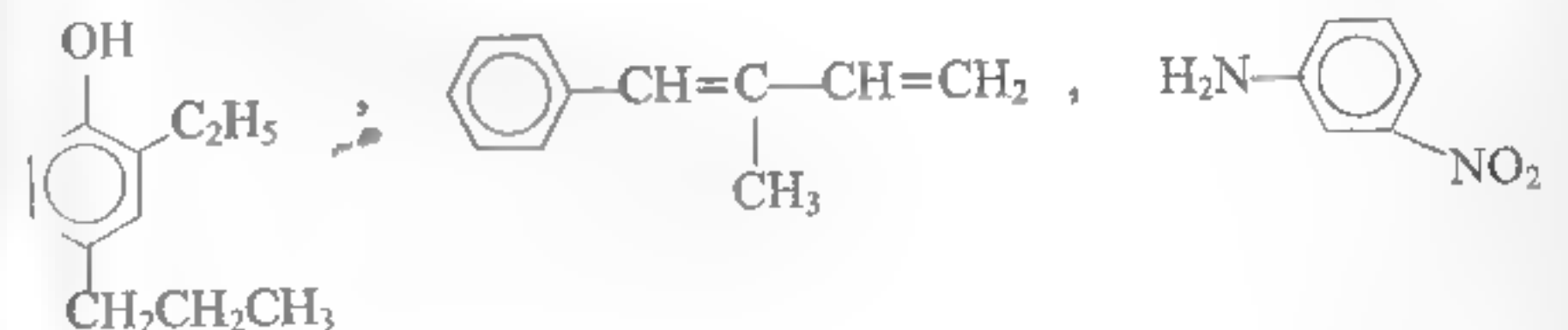
Kas tsükloheksanool on primaarne, sekundaarne või tertsiaarne alkohol?

Võta kokku, millised erinevused on asukoha tähistamisel numbritega ja kreeka tähtedega.

Liigita ühendid primaarseteks, sekundaarseteks ning tertsiaarseteks:



Nimeta ühendid:



8. Kirjuta struktuurivalemid: 2-metüül-1-penteen-4-üün; 2-etüülbutaan-3-ool; 5-hüdroksü-3-oksopentaanhape; 2-amino-4-metüülpüridiin; 2-N,N-dimetaan-1-amiinoetanool
9. Tõlgi rahvusvahelisse nomenklatuuri: dimetüül-sec-butüülmetaan; 2-metüülalkohol (C_5); β -hüdroksüvõihape (C_4); α -aminoisopalderjanhape; p-aminobensoehape

11.4. STRUKTUUR JA OMADUSED

Orgaaniline keemia tegeleb peamiselt kovalentsete ühenditega. Seepärast võime gaasilise keemia valdkonnas täie kindlusega pidada molekuli aine vähimaks osaks. Molekul on materiaalne objekt, mis koosneb antud ainele omases järjekorras seotud aatomitest. Niisugune **aatomite ja nende vaheliste sidemete ruumiline süsteem ongi molekuli struktuur**. Tavaliselt käsitletakse seda ka aine struktuurina.

Orgaaniliste ühendite struktuuri, s.t. aatomite vastastikust asetust ja nende helisi sidemeid väljendatakse graafiliselt struktuurivalemite abil. **Struktuurivalem** on molekuli struktuuri sümboolne kujutis tasandil. Aatomeid tähistavad nende keemilised sümbolid, kovalentseid sidemeid kriipsukesed. Klassikaline struktuurivalem ei kajasta ühendi ruumilist ehitust ega elektronide jaotust molekulis. Struktuurivalemeid võib täiendada abimärkidega, et tähistada osalaenguid, aatomite ja aatomirühmade ruumilist paigutust jms.

Mittekovalentsete ühendite korral on struktuur sageli keerulisem, kuid ka les valdkonnas on struktuuri mõiste väga oluline. Keemia kõige põhilisem sead püüdnud seista selles, et igale struktuurile vastab kindel omaduste pakett. Se loodusseaduse tunnetamiseni on viinud keemikute enam kui sajandipikkune kog mus. Omamata kindlust niisuguses vastavuses poleks olemas tänapäeva keemi poleks võimalik kindlaks teha ainete struktuuri ega oleks võimalik luua uusi, o antud omadustega aineid.

Keemia- ja farmaatsiatööstuse inimesed ütlevad, et õigupoolest ei müü ühtki ravimit ilma selle koostisainete nimetusteta. Ravimite koostisained on looduslikud või sünteetilised ained, millel on teatud omadused, mida ained kannavad ja inimesed kasutavad. Tõepoolest, ainel kui nnsugusel ei ole inimesele jaoks suuremat tähtsust. Aine väärtus on

Etendusiks tema omaduste kaudu, mis ühes või teises seoses kasulikku rakendust
 annavad. Selles mõttes võivad mingi aine omadused, eriti aga rakendused olla et-
 tevamatud tema loomise ajal. Kui insener ehitab uue kohvimasina või lennuki,
 tahab see töötada hästi või halvasti, lennata või üldse mitte lendu tõusta, kuid asi
 saab kohvimasinaks või lennukiks. Uus keemiline aine võib saada tähtsaks va-
 hendiks teiste ainete sünteesimisel, olla analüüsireagent, ravim, keemiline rän-
 kaine ja samaaegselt veel midagi muud sedamööda, kuidas tema omadusi tundma
 pütakse ning kasutama hakatakse. Nagu öeldud, struktuurile vastab omaduste pa-
 tet. See võib sisaldada nii tuntud kui ka seni avastamata omadusi, kuid kõik pake-
 talduvad omadused on põhjuslikult seotud aine struktuuriga. Eespool, p. 2.4.
 tlesime aine mõningaid omadusi. Lihtsamad füüsikalised omadused, nagu ti-
 dus, sulamistemperatuur jt., on väljendatavad ühe arvsuurusega. Mõned olulised
 omadused kujutavad endast infopaketti, mis täidab terve faili. Need on neeldumis-
 spektrid. Infrapunane spekter (IP-spekter, ingl. k. IR), tuumamagnetresonantsi
 spekter (TMR-spekter, ingl. k. NMR), massispekter jm. on ainele väga iseloomuli-
 lised ning nende alusel teevadki keemikud kindlaks aine struktuuri. Selleks tarvilik
 tarkus on mõõdetav milligrammides ning näiteks IP või TMR spektri võtmisel
 ah aine muutumatult alles.

joonistel 11.1. ja 11.2. on kujutatud kaks lihtsamat spektrit, kus ühtlasi on esile toodud mõned spektrijooned, mis otseselt viitavad teatud rühmade või struktuuriühikute olemasolule.





TMR-spektromeeter

Orgaaniliste ühendite isomeeria on nähtus, mille avastamine avaldas tugeva mõju struktuuri mõiste kujunemisele ning arusaama tekkimisele struktuuri ja omaduste vahetust seosest. Võtame lühidalt kokku tähtsamad isomeeria liigid.

Isomeeria jaguneb kahte suurde rühma: **struktuuriisomeeria** ja **stereoisomeeria**. Struktuuriisomeerid erinevad üksteisest aatomite omavahelise seostatuse poolest. Stereoisomeeride molekulides on aatomid omavahel seotud ühteviisi, kuid erinev on nende ruumiline paigutus.

Struktuuriisomeeria alaliikideks on

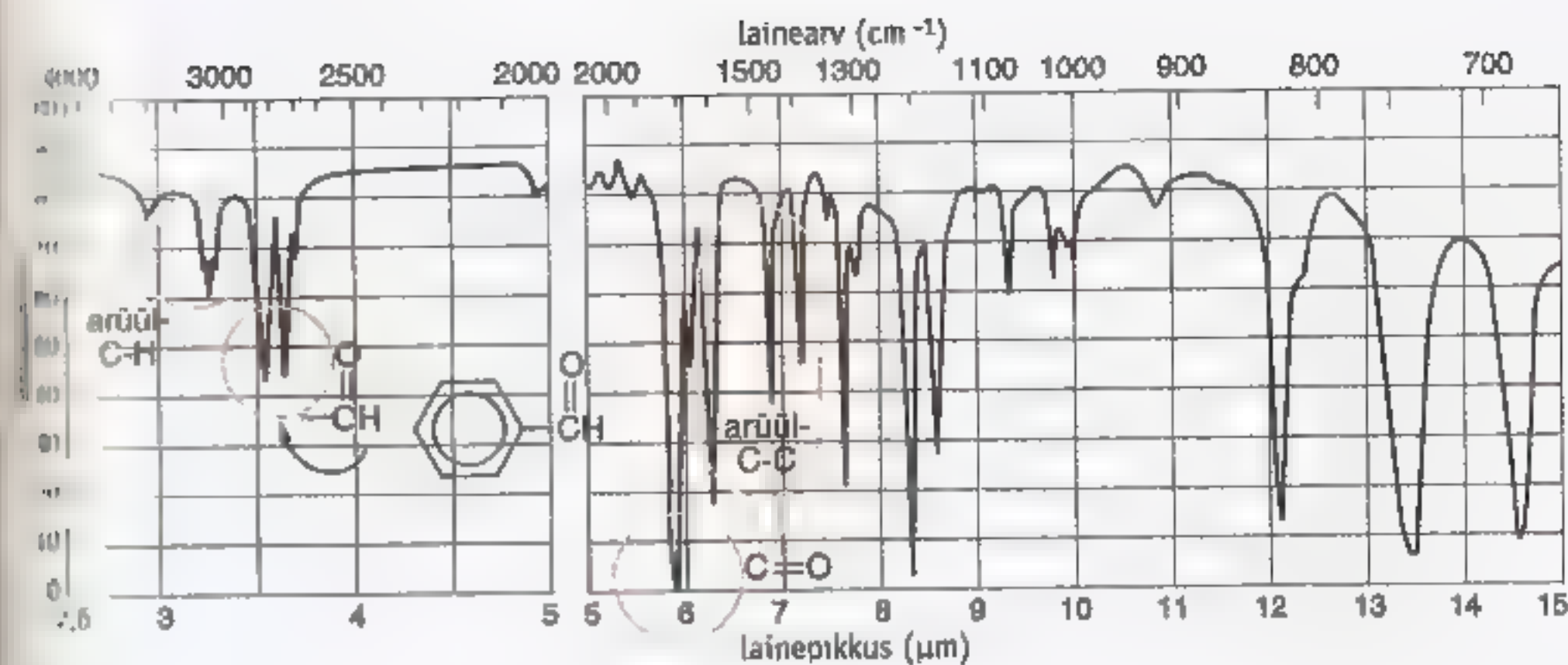
- **süsinikahela isomeeria**, mida käsitlesime alkaanide juures,
- **asendiisomeeria**, mis seisneb funktsionaalsete rühmade erinevas paigutuses. Siia kuulub ka kordse sideme asendist tingitud isomeeria.

- **funktsiooniisomeeria**, näiteks $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ja CH_3OCH_3 . Sellesse alaliiki võib paigutada ka isomeeria tsükloalkaan, -alkeen.

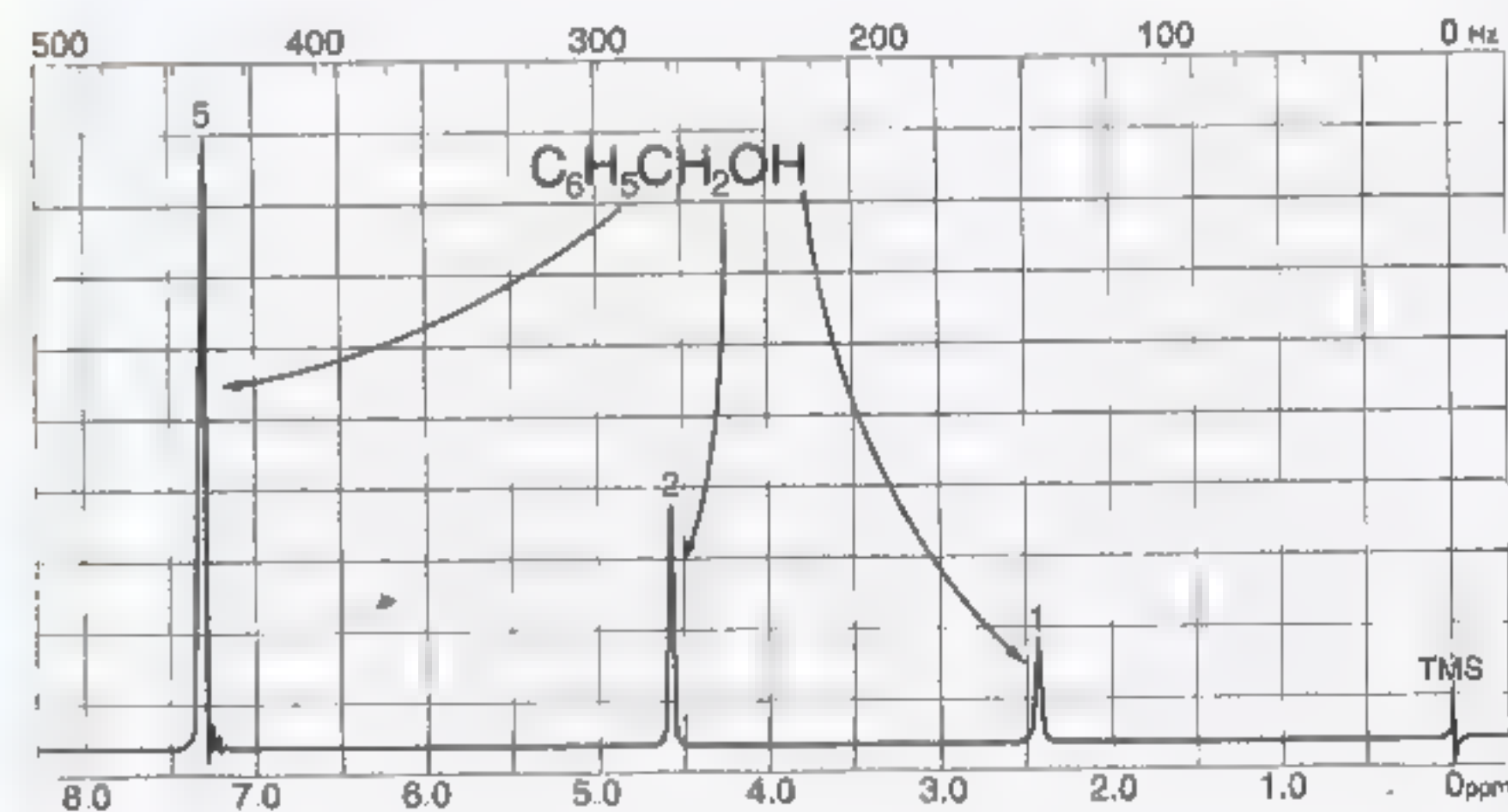
Stereoisomeeria alaliikidest on meile tuttav

- **geomeetriline** ehk **cis-trans-isomeeria**,
- **konformatsiooni-** ehk **pöördisomeeria**, millele vihatud p. 2.1.,
- käelisusega seotud **konfiguratsiooniisomeeria**, millega puutusime kokku sahhariidide juures.

Isomeeriailminguid higitatakse ka mõnel muul viisil, kuid see ei muuda nende olemust.



11.1. Bensaldehüüdi IR-spekter. Ringid näitavad iseloomulikke spektrijooni, mis vastavad kindlatele struktuuriühikutele.



11.2. Bensüülalkoholi (fenüülmetanooli) prootoni-TMR-spekter. Erinevatele süsinikuaatomitele vastavad erineva asukohaga piigid. Piikide pindala vastab nende suhtarvule molekulis.

Keemia teine põhiline seaduspärasus seisneb selles, et **aatomid avaldavad moodulis üksteisele vastastikust mõju**. Kui loodi struktuurivalemid, ei olnud aatomite vastastikmõju veel kuigivõrd tuntud. Seepärast koostatigi struktuurivalemid aatomite valentsmudelitest justnagu plokkidest või mänguklotsidest. Klassikaline struktuurivalemist järeldub, nagu peaks molekuli omadus olema aatomite omade lihtne summa. Nüüd teame juba hästi, et nii see ei ole. Molekuli või aine omadus on keeruline funktsioon struktuuris osalevate aatomite omadustest ning seda justab aatomite vastastikmõju.

Eespool nägime, et kolme kaksiksideme mõttelisel ühendamisel kuuelühend tsükliks saame ühendi, mille omadused ei vasta üldse tsükloheksatrieenile. Üks aatomite vastastikmõju ilminguid seisnebki selles, et üksiksidemetega vahelduvalt kaksiksidemed omavahel ühtlustuvad. Seda nimetatakse **sidemete delokalisatsiooniks**. Tulemuseks on, et sidemed pole päris täisarvulised, mida klassikaline struktuurivalem nõuab. Eriti võimas sidemete delokalisatsioon esineb aromaatsetes struktuuris. Pane tähele, et see nähtus on tingitud sp^2 valentsolekus aatomite vastastikmõjust.

Eelnevalt vaatlesime ka juhtumeid, kus laeng või elektronipaar on delokaliseeritud. **Laengu või elektronipaari delokalisatsioon** saab toimuda π -elektronide teemi osavõtul. Kõige soodsamalt toimub selline delokalisatsioon aromaatses tuumas. Selgus, et laengu delokalisatsiooni tõttu osutub fenool palju tugevamaks happes kui alkohol. Aniliini lämmastiku aatomi elektronipaari delokalisatsioon aromaatses tuumas muudab aniliini nõrgaks aluseks, võrreldes alküülamiinidega.

Asendusrühma laengu või elektronipaari delokaliseerumine aromaatses tuumas muudab omakorda viimase omadusi. Näiteks veendusime, et delokalisatsioon suurendab fenooli või aniliini reageerimisvõimet võrreldes asendamata benseeniga. Peame silmas, et reageerimisvõime pole üksnes teatud reaktsiooni kiirus aatomi ühendi osavõtul, vaid ka happe või aluse tugevus (mida mõõdab dissotsiatsiooni määr lahuses). Nägime, et reageerimisvõime kajastab üpris tundlikult delokalisatsiooni nähtuse olemasolu.

Aatomite vastastikmõju ilmneb ka siis, kui sidemete kordsus küll ei muuda, kuid omavahel on seotud erineva elektonegatiivsusega aatomid. Sellisel juhul on haldame elektrontiheduse erinevust naaberaatomitel. Neil on osalaengud, mida klassikaline struktuurivalem meile ei näita. Niisugune **sidemete polariseeritus** põhjustab elektrofiilsus- ja nukleofiilsustsentrite olemasolu molekulis. Meenutame logeeniühendeid ja nendega toimuvaid nukleofiilseid asendusreaktsioone!

Sidemete polariseerumine elektronegatiivsete aatomite või aatomirühmade mõjul võib edasi kanduda süsinikahelat. Kuigi see toime nõrgeneb kaugedes, võib ta tublisti mõjutada ühendite reageerimisvõimet. Näiteks üpris elektronegatiivne kloori aatom 3-kloropropaanhappes polariseerib mitte ainult kaksiksidemeid, vaid ka karboksüülrühma ning seepärast on 3-kloropropaanhape kümne korda tugevam hape kui propaanhape. Kui elektronegatiivne aatom asub karboksüülrühmale lähemal, on mõju suurem: 2-kloropropaanhape on sada korda tugevum propaanhapest.

Sarnane efekt, kuigi vastastikmõju mehhanismi poolest keerukam, esineb fenoolide juures. Teame, et fenool on suhteliselt nõrk hape, küll tugevam alkoholist, kuid palju nõrgem süsihapest. Paranitrofenool on nitrorühma mõjul fenoolist sadu korda tugevam hape ja ainult veidi nõrgem süsihapest. Trinitrofenool, nn. krüinhape, on päris tugev hape, eespool mainitud 2-kloropropaanhapest veel kümne korda tugevam. Süsinikahelas kõrvuti asuvad sarnased funktsionaalrühmad suurendavad teineteise happelisust tugevasti tõsta. Nii on oblikhape (etaandihape) umbes sadu korda tugevam äädikhapest. Etaandiool on etanoolist sedavõrd happelisem, lahustab vaskhüdroksiidi, andes tumesiniseks värvunud ühendi. Seda katset kasutatakse dioolide kindlakstegemiseks.

Vaatlesime kolme tähtsat aatomite vastastikmõju moodust. Neid nimetatakse **struktuuriefektideks**. Struktuuriefektid ei kajastu klassikalistes struktuurivalemides. Neid tuleb osata struktuurivalemitele juurde mõelda. Struktuuriefektide teooria pani aluse inglise teadlane C. Ingold oma töödega 1926.–1933. a. See teooria käsitleb orgaaniliste ühendite omaduste ja reageerimisvõime sõltuvust nende struktuurist ning on tänapäeva orgaanilise keemia aluseks.

R CHRISTOPHER K. INGOLD (1893–1970) oli Londoni Ülikooli professor ja üks vähestest teadlastest, keda on austatud aadlitiitliga. Harilikult tavatsesid valitsejad jagada sellist tunnustust ärimeestele või väejuhtidele. Peale kaasaegse teoreetilise orgaanilise keemia loomise sai Ingold tuntuks ka orgaanilise sünteesi alal.



11.6. MOLEKULIDE VASTASTIKMÕJU

Orgaanilises keemias teostatakse reaktsioone harva gaasifaasis, enamasti lahustatakse vedelate ainetega või reagentide lahustega. Põhjus on lihtne – reaktsioonid toimuvad lahustes, isegi paljud radikaalide osavõtul toimuvad protsessid, kulgevad tavaliselt kiiremini. Reaktsioone, milles osalevad ioonid, saab teostada peaaegu ainult lahustes.

Lahusti ei ole pelgalt inertne keskkond, kus reaktsioon toimub lahustunud aine osake vahel. Sageli mõjutab lahusti lahustunud aineid nõnda, et sama reaktsioon võib toimuda erinevates lahustites sadu või tuhandeid kordi erineva kiirusega. Mõnikord võib muutuda ka reaktsiooni suund. Põhjuseks on lahusti ja lahustunud aine osakeste vastastikmõju.

Molekulide vastastikmõjud nii puhtas aines kui lahuses võib jaotada kahte põhirühma: 1) füüsikalised vastastikmõjud ja 2) keemilised vastastikmõjud.

Füüsikalised vastastikmõjud on dipoolide vaheline vastastikmõju polaarsete molekulide korral ning nn. dispersioonijõud, mis toimuvad näiteks süsivesinikahelade vahel (vt. ka p. 2.4). Viimast nimetatakse ka hüdfofoobseks vastastikmõjuka.

Keemilised vastastikmõjud seisnevad erineva tugevusega keemiliste sidemete moodustumises molekulide vahel. Need võivad olla tõelised kovalentsed sidemed kompleksühendites või ka suhteliselt nõrgad vesiniksidemed.

Loetletud vastastikmõjud võivad toimida nii lahusti ja lahustunud aine molekulide vahel kui ka lahusti molekulide vahel.

Lahustid, mille molekulide vahel esineb tugev (eeskätt keemiline) vastastikmõju, on tavaliselt assotsieerunud. Nad on struktureeritud, nagu vesi.

Lahustumise korral jaotuvad lahustunud aine osakesed lahusti molekulide vahel. Kui lahusti on struktureeritud, tuleb vedeliku struktuuri vähem või rohkem lõhkuda. Selleks kulub energiat.

Kui lahusti ja lahustunud aine vahel on vastastikmõju, öeldakse, et lahusti solvateerib lahustunud osakesi. Mida tugevam on see vastastikmõju, seda soodsam on lahustumine energeetiliselt mõttes. Lahustumine toimub, kui lahusti ja lahustunud aine vastastikmõju energeetiline efekt kaalub üles lahusti struktuuri lõhkumise vajaliku energiakulu, vastasel korral mitte.

Üldiselt kehtib seaduspärasus, et **polaarsed lahustid, näiteks vesi, lahustavad hästi polaarset aineid, mittepolaarsed lahustid – vähepolaarseid aineid**. Seejuures tuleb kindlasti arvestada vesiniksidemete moodustumise võimalust. Näiteks vee molekulid on omavahel seotud vesiniksidemetega ja temas lahustub ainult

mittevõimeline aine, mis saab lülituda vesiniksidemete võrku. Metaan ja teised vähepolaarsed ühendid ei anna vesiniksidemeid ega saa veega energeetiliselt soodsat süsivesinikahela moodustada. Eespool nägime, et polaarsete ainetel lahustuvus vees langeb süsivesinikahela pikenedes, sest pikk ahel rikub suure ulatuses vee struktuuri.

Laialt tuntud reegel – **sarnane lahustub sarnases** – peab üldiselt paika vastavalt eespool nimetatud energeetilistele tingimustele. Kui lahusti ja lahustatava aine omadused on lähedased, siis ei nõua lahustamine olulist energiakulu. Väga hea vastastikmõju lahustuvus on ainetel, mis moodustavad üksteisega vesiniksidemeid.

Vesiniksidemeid andvaid või laenguga rühmi nimetatakse **hüdfofiilseteks**. Ainetel, mis sisaldavad süsinikust ja vesinikust koosnevaid molekulide osi, aga ka mõned heteroatomid sisaldavad rühmad ei saa moodustada vesiniksidemeid ega seetõttu vee molekulidega. Need rühmad on **hüdfofoobsed**.

Ühes molekulis võib sisalduda nii hüdfofiilseid kui ka hüdfofoobseid rühmi. Nende suhtelised hulgad määravad aine vastastikmõju veega.

Hüdfofoobsed ained ei lahustu vees ega vesi lahustu ka nendes. Hüdfofoobse aine, näiteks parafiini või polüetüleeni pinnal moodustab vesi tilgakest. Hüdfofoobsete materjalide esindajateks on rasvad, bensiin, määrdeõlid, paljud plastid jne.

Hüdfofoobsete ainete vastandiks on ained, mis sisaldavad suhteliselt palju hüdfofiilseid rühmi. Väikese molaarmassiga hüdfofiilsed ained lahustuvad vees hästi või segunevad veega igas vahekorras, nagu etanool või äädikhape. Suure molaarmassiga hüdfofiilsed ained ei pruugi vees lahustuda, kuid nad võivad vett imada ja selle tõttu punduda.

ÜLESANDED

1. Mis on orgaanilise aine struktuur?
 2. Iseloomusta, kui täpselt kajastavad klassikalised struktuurivalemid molekuli tegelikku struktuuri:
 - a) aatomite omavahelist seostatust,
 - b) aatomite suhtelist paigutust ruumis,
 - c) aatomitevaheliste sidemete iseloomu (näiteks kordsust),
 - d) elektrontiheduse jaotust molekulis (osalaenguid).
- Kuidas täpsustada (täiendada) struktuurivalemeid?

3. Loetle ja liigita ainete omadusi!
4. Otsi õpiku tekstist või koosta ise näiteid isomeeria iga alaliigi kohta.
5. Loetle ja kirjelda struktuuriefekte orgaanilises keemias!
6. Otsi näiteid sidemete delokalisatsiooni kohta ja kirjelda lühidalt nende ühendite omadusi.
7. Loetle ja iseloomusta Sulle tuntud laengu (elektronipaari) delokalisatsiooni juhtumeid. Kuidas see mõjutab ühendite reageerimisvõimet?
8. Aromaatse tuumaga seotud alküülrühmad delokaliseerivad osa oma elektronidest aromaatse tuuma. Mis nitreerub kiiremini, kas benseen või toluen?
9. Millised järgmistest hapetest panevad soodavee kihisema: äädikhape, fenool, trinitrofenool, etanool, oblikhape?
10. Millised on molekulide vastastikmõju põhilised liigid? Milles seisneb nende mõju olemus?
11. Kuidas sõltub keemistemperatuur aine struktuurist? Too näiteid!
12. Mis määrab aine lahustuvuse vees?
13. Järjesta ühendid lahustuvuse järgi ja põhjenda otsus:
 - a) vees: fenool, heksaan, etaandiool,
 - b) benseenis: metanool, toluen, fenool,
 - c) metanoolis: nitrobenseen, oktaan, etanool.
14. Millised struktuuriosad põhjustavad aine a) hüdrofiilsust, b) hüdrofoobsust? Selgita ja too näiteid!
15. Kas pindaktiivsed ained on hüdrofiilsed või hüdrofoobsed? Selgita!

11.7. REAKTSIOONID JA REAGENDID

Reaktsioonis osalevad ained on **reagendid**. Mõnikord nimetatakse ühte reagentidest **substraadiks**. Sellisel juhul on substraat suurema molekuliga aine, mis tervikuna muutub vähem ja reagentiks nimetatakse siis väiksemat ja aktiivsemat osake. Selline jaotus on aga suvaline. Biokeemias nimetatakse substraadiks just lihtsamat ainet, mis muundub hiigelsuure ensüümi toimel.

Enamik reaktsioonivõrrandeid, mis väljendavad ainete tekke- või saamisprotsesse, on summaarsed ehk **brutovõrrandid**. Harilikult on võrrandi vasakul pool kirjas ained, mis paigutatakse kolbi või reaktorisse. Võrrandi paremal pool

kirjeldatud, mida pärast segamist, kuumutamist või muud operatsiooni saab reaktsiooni-
tootust eraldada juhul, kui protsess on läinud lõpuni ja soovitud suunas.

Tavaliselt kulgeb reaktsioon vaheastmete ehk **elementaarreaktsioonide** kaudu. Lähteainest või -ainetest moodustuvad esimese elementaarreaktsiooni saadused, mis on lähteaineteks järgmisele elementaarreaktsioonile jne. Enamasti on need **vaheproduktid** ebapüsivad ning reageerivad kiiresti edasi. Reaktsioon peatub (lõpeb) püsivate saaduste moodustumisega. Meenuta meie kursusest selliseid reaktsioone, nagu alkeeni hüdraatimine, estri happeline hüdrolyüs, elektrofiilne asendus aromaatse tuuma jt. Kõik need protsessid kulgevad mitme elementaarreaktsiooni ahelana. Harilikult seisneb elementaarreaktsioon sideme katkemises või moodustumises. Väga harva tuleb ette, et kaks sidet katkeb või tekib üheaegselt. Kõik aga on võimalik ühe sideme moodustumine ja teise samaaegne katkemine, nagu nägime nukleofiilse asendusreaktsiooni juures.

Oleme juba kogenud, et vähemalt elementaarreaktsioonides saab reagendid jagada nukleofiilideks, elektrofiilideks ja radikaalideks.

Elektrofiilid ehk elektrofiilsed reagendid on elektronaktseptoorsed osakesed. Neil on võime osaleda sideme moodustamises oma vaba orbitaaliga. Elektrofiil on seda tugevam, mida energilisemalt ta püüab täita oma vaba orbitaali. Elektrofiil reageerib teise reagendiga (nukleofiiliga) oma elektrofiilsustsentrini kaudu. Elektrofiilsustsentrini on vaba orbitaaliga aatom. Tavaliselt on sellel aatomil ka positiivne laeng või osalaeng.

Elektrofiilsed osakesed on:

katioonid: karbokatioonid $\geq C^+$ (väga tugevad elektrofiilid), prooton H^+ , metallikatioonid (enamasti nõrgad elektrofiilid), muud aktiivsed katioonid (Hal^+ , NO_2^+).

vaba orbitaaliga neutraalsed reagendid, nagu metallide halogeniidid ($ZnCl_2$, $AlCl_3$, $SnCl_4$ jt.).

elektrofiilsustsentriga neutraalsed orgaanilised molekulid, nagu halogeenderivaadid $R-Hal$, karbonüülühendid $R_2C=O$ jt.

Elektrofiile võib samuti liigitada elektrofiilsustsentrini aatomi järgi.

Nukleofiilid ehk nukleofiilsed reagendid on elektrondonoorsed osakesed. Neil on võime moodustada sidet oma elektronipaari arvel. Nukleofiil on seda tugevam, mida kergemini ta loovutab oma elektronipaari. Nukleofiil reageerib teise reagendiga (elektrofiiliga) oma nukleofiilsustsentrini kaudu. Harilikult on nukleofiilsustsentrini vaba elektronipaariga aatom. Tavaliselt on sellel aatomil ka negatiivne laeng või osalaeng.

Nukleofiile võib liigitada mitmel viisil. Tähtsamad nukleofiilsete osatüübid on järgmised:

anioonid: karbanioonid >C:^\ominus , hüdrosiidioon HO:^\ominus , alkoksidiidioonid RO:^\ominus , happeanioonid (RCOO:^\ominus , HSO_4^\ominus) jt.

vaba elektronipaariga neutraalsed reagentid: vesi H_2O , alkoholid ROH , aminid $\text{R}_3\text{N:}$ jt.

mõned π -elektronsüsteemiga reagentid, nagu alkeenid, alküünid ja aroomaareenid.

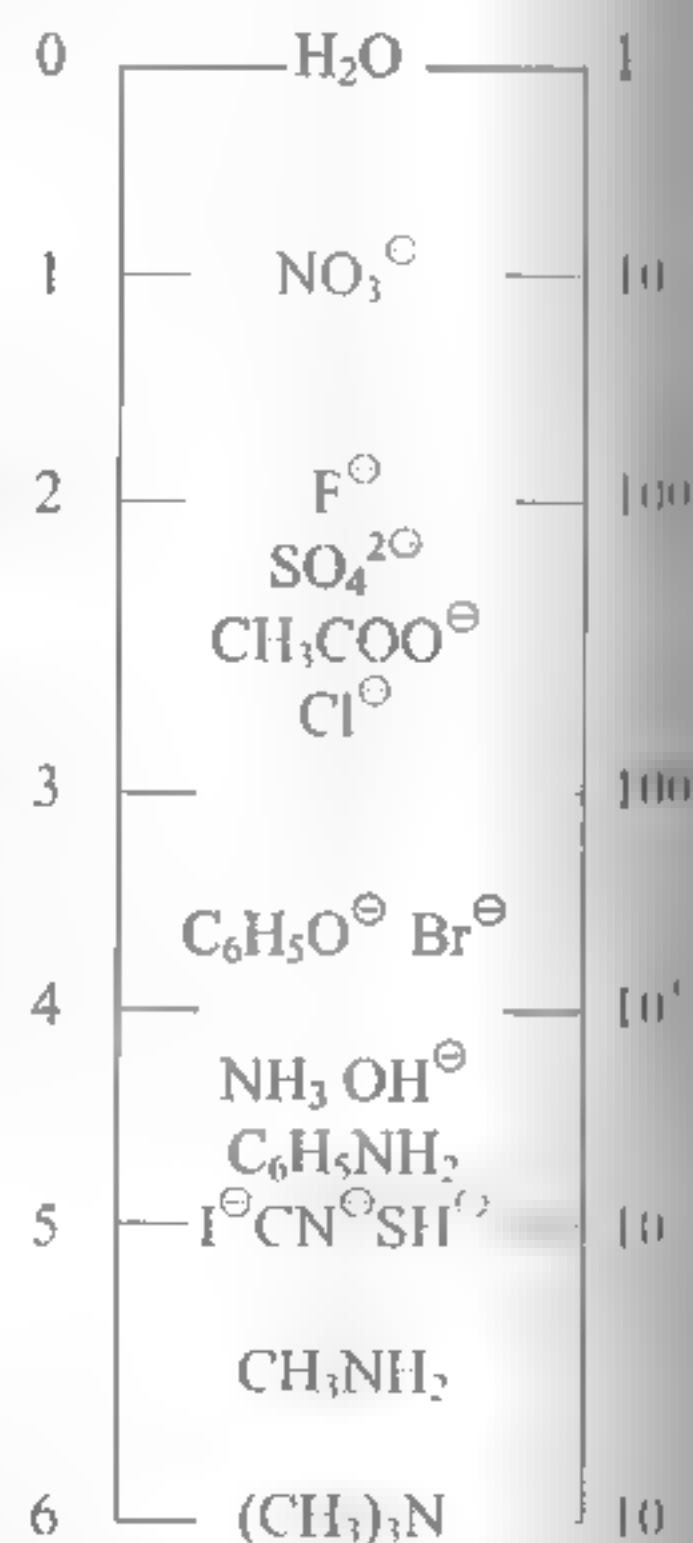
Nukleofiile võib liigitada ka elemendi järgi, mille aatomil asub nukleofiilsentri. Nii on olemas C-nukleofiilid, N-nukleofiilid, O-nukleofiilid jne.

Nukleofiilide tugevus.

Siin on kujutatud mõnede tuntumate nukleofiilide suhteline tugevus logaritmilises skaalas.

Karbanioone ei ole pildile paigutatud, need on aminiidestki väga palju tugevamad.

See rida kehtib vaid sp^3 -süsinikul asuva elektrofiilsustsentrile suhtes ja vesilahuses. Teiste tsentrite suhtes ja veeft erinevates lahustites võib nukleofiilide tugevuse järjestus olla sootuks teistsugune. Pea meeles, et absoluutset nukleofiilsust ei ole olemas, see sõltub tsentrist, mida nukleofiil ründab, ja lahustist, kus reaktsioon toimub.



Radikaalid osalevad radikaalreaktsioonides. Need on osakesed, mille mõnel aatomil on ühe paardumata elektroniga orbitaal. Radikaalidele on võime moodustada kovalentne side oma orbitaali täitmisega teise osakese arvel. Enamasti ründavad nad teise reagenti seda aatomit, millel on suurim elektrontihedus. Selles mõttes on radikaalid veidi sarnased elektrofiilidega, kuid üldjuhul radikaalidel laeng puudub.

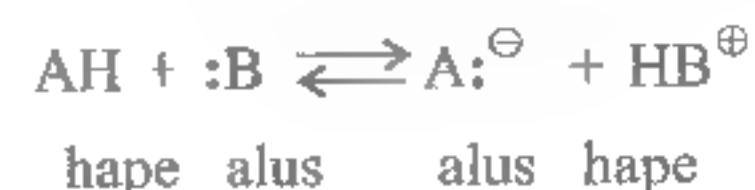
Reagentitüüpide alusel võime liigitada ka reaktsioone. Kõige üldisemas plaanis jagunevad reaktsioonid radikaalilisteks ja ioonilisteks. Neid võib omakorda jaotada detailsemalt. Nii tunneme nukleofiilset asendusreaktsiooni ning elektrofiilset asendusreaktsiooni, samuti radikaalilist, nukleofiilset ja elektrofiilset liitumisreaktsiooni jne. Niisuguseid reaktsiooninimetusi kasutatakse ka brutoreaktsioonide jaoks, kui need ei ole liiga keerulise mehhanismiga ning kui mingi elementaarreaktsioon määrab kogu protsessi kulgemise. Nii on alkeeni hüdraatimine, halogeeniimine jt. sarnased reaktsioonid kõik liigitatavad kui elektrofiilsed liitumised, sest protsess algab elektrofiili ründega kaksiksidemele. Muidugi on liitumisreaktsiooniselgi liigitamine mõneti tinglik, sest elektrofiilset liitumist teisipidi vaadates tegemist nukleofiili liitumisega elektrofiilile. Siin lähtutakse väljakujunenud traditsioonist.

Asendusreaktsioone saab üldiselt jaotada elektrofiilseteks ja nukleofiilseteks. Me vaatlesime arvukamalt viimaseid. Nukleofiilseteks asendusreaktsioonideks võib liigitada alkoholide, amiinide, eetrite saamist halogeeniühenditest, eestrite ja alkooldi moodustumist ja nende hüdrolyüsi ning teisi sarnaseid reaktsioone.

Oppekava vältel nägime, et peaaegu kõiki reaktsioone on võimalik käsitleda reagentide kolme põhitüübi alusel. Niiviisi kujuneb suhteliselt lihtne süsteem, mida on kerge omandada.

Redoksreaktsioone vaadeldakse tavaliselt lahus sellest jaotusest, kuigi enamik neist on võimalik samasse süsteemi paigutada. Siiski on olemas mõningaid reaktsioone, mida ei saa käsitleda neis raamides, kuid selliseid ei ole palju. Meie neid ei vaatle.

Organilises keemias on tavaks käsitleda happeid ja aluseid Brønstedti järgi: **happed** on ained, mis võivad loovutada prootoni, ja **alused** on ained, mis võivad siirdada prootoni. Seega on happed ja alused omavahel seotud, kuna happel pole võimalik prootonit loovutada millelegi muule kui alusele. Seda võib üldisel kujul väljendada niiviisi:



Pane tähele, et pärast prootoni loovutamist jäi happest järele anioon, mis on alus (võrrandi paremal poolel) ja prootoni liitnud alus on nüüd hape, kuna ta võtab omakorda prootoni üle anda mingile teisele alusele.

Happe omadus on **happelisus**, mida mõõdab prootoni loovutamise võime ning aluse omadus on **aluselisus**, mida mõõdab prootoni sidumise võime.

Happelisus tuleb ilmsiks suhtes alusega, s.t. aine, mis võib olla hape, osutub happeks ainult aluse juuresolekul. Vastupidine kehtib aluse suhtes.

Erinevate aluste suhtes ei ole happe happelisus ühesugune, sest see sõltub aluse prootonisidumise võimest (aluselisusest). Hapete happelisuse ehk hapete tugevuse võrdlemiseks peab seepärast kasutama ühte ja sama alust. Kõige loomulikum on võtta võrdlusaluseks vesi. Niiviisi mõõdetaksegi hapete tugevust nende dissotsiatsiooni järgi vesilahustes.



Mingis teises aluselises lahustis on hapete suhteline tugevus erinev ja mõnel aluselises lahustis ei pruugi happe happelisus üldse ilmneda.

Aluste tugevuse (aluselisuse) võrdlemine peab toimuma samaviisi. Võrdlusaluseks kasutatakse hüdroksooniumiooni $H_3O^\oplus (H_2O + H^\oplus)$:



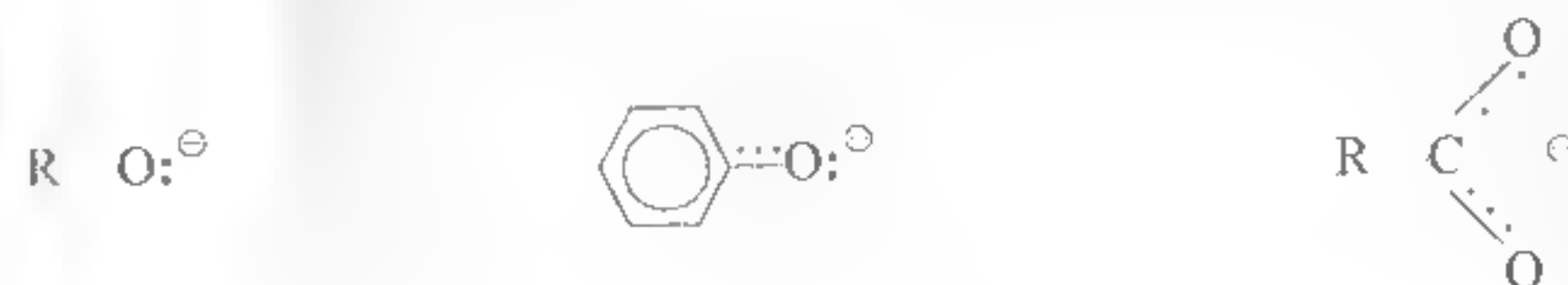
Niisuguseid mõõtmisi tehakse tugevate hapete vesilahustes. Kuna need on vees täielikult dissotsieerunud, pole oluline, millisest happest on prooton pärit, vaid sakaal püstitub aluse ja hüdrateeritud prootoni vahel.

Torkab silma aluste ja nukleofiilide sarnasus. Üks ja sama struktuuri iseäranis vaba elektronipaari olemasolu, tingib nii aluselised kui ka nukleofiilsed omadused. See on tõepoolest nii, kuid aluselisust mõõdetakse üheainsa elektrofiili, prootoni suhtes, käsitledes seda kui hapet.

Ei tohi unustada, et nukleofiilsus on määratud üksiti ka elektrofiilsustsentrilise lahustiga, seepärast aluste aluselise järjestus ei tarvitse täpselt kokku langeda nende nukleofiilsuse reaga. Nii on vesiniksulfiidioon sp^3 -süsiniktsentri suhtes väga tugev nukleofiil, kuid samal ajal üpris nõrk alus (nõrk nukleofiil prootoni kui tsentri suhtes). Sama teame ka jodiidiooni kohta.

Happeid saab liigitada elementide järgi, mille aatomiga on seotud äraantav prooton. Meie oleme tegelnud ainult OH-hapetega, kuid on olemas ka SH-, NH- ja CH- jt. happed.

Hapete tugevuse üle arutlemisel on mõistlik lähtuda sellest, kuidas on stabiliseeritud anioon, mis tekib prootoni loovutamisel. Me oleme vaadelnud OH-happeid: alkohole, fenoole ja karboksüülhappeid. Nende tugevuse erinevus on seotud aniooni laengu erineva delokalisatsiooniga ülejäänud molekulis.



Kui happe anioon on vähe stabiliseeritud, osutub ta tugevaks aluseks ning teine vastav hape on siis nõrk hape. Nii on ka NH- ja CH-happed enamasti ülinõrged happed.

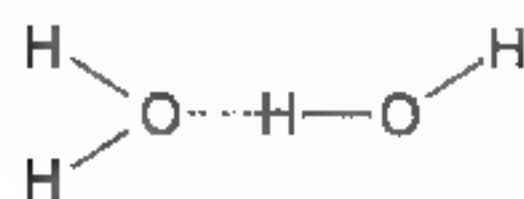
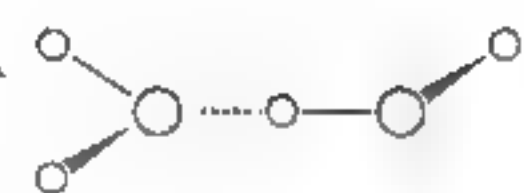
Sarnaselt võib ka aluseid liigitada elementide järgi, mille aatomiga seotakse prooton. Oleme vaadelnud lämmastikaluseid (amiine), mida nimetatakse tavaliselt **ammooniumalusteks**. Neist palju nõrgemad alused on hapnikalused ehk **oksooniumalused** (alkoholid, eetrid). Hapnik on lämmastikust elektronegatiivsem ning seetõttu hoiab oma elektronipaari tugevamini kinni ega võimalda seda prootoni sidumiseks sel määral kasutada. Peale nende tuntakse ka sulfooniumaluseid (vääveltsenter), fosfooniumaluseid (fosfortsenter) jt.

Nüüd näeme, et **vesinikside** on hapete ja aluste vastastikmõju erijuhtum. Vesiniku aatom on elektroniaktseptor, s.o. käitub nagu hape ning elektrondonoorne aatom käitub nagu aluseline tsenter. Kuna vesinikuga seotud tsenter on väga nõrk hape, siis prootonit täielikult üle ei anta ning vesiniku aatom jääb seotuks kahe tsentriga:

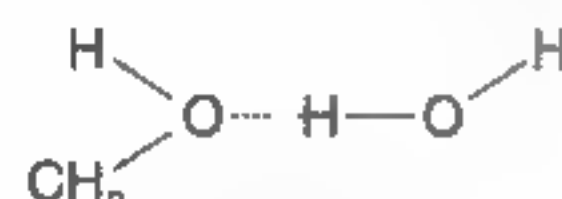
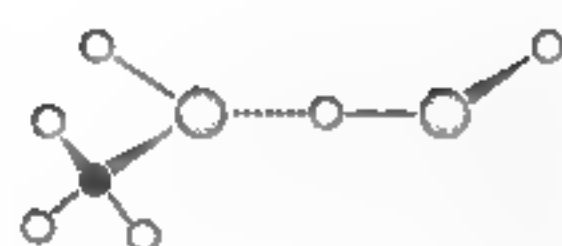


Vesiniksidemed esinevad tavaliselt hapnikku või lämmastikku sisaldavate molekuliosade vahel. Need aatomid on elektronegatiivsemad ning tõmbavad enda poole vesiniku aatomiga sidet moodustava elektronipaari. See annab vesiniku aatomile positiivse osalaengu ehk teisisõnu, teeb vesiniku happelisemaks.

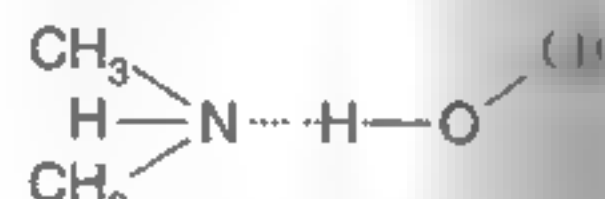
Samal ajal on samadel aatomitel vaba elektronipaar, mis ei osale keemilise sideme moodustumisel. See vaba elektronipaar moodustabki elektronipuuduses oleva vesiniku aatomiga vesiniksideme. Vesiniksidet võib vaadelda väga nõrga kovalentse sidemena, kuid tema moodustumises on tähtis osa ka osalaengute vastastikmõjul (tõmbumisel).



vesi-vesi



alkohol-vesi



amiin-alkohol

Vesiniksideme tüüpide suhteline tugevus kahaneb reas:



Loomulikult mõjutavad vesiniksideme tugevust molekuliosad, millega tsentrid seotud. Vesiniksideme tugevus sõltub tsentrite happelisusest ja aluselisusest.

11.9. KATALÜÜS

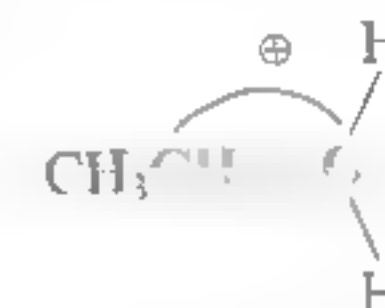
Õleme nüüd kogenud, et paljud reaktsioonid toimuvad elementaarreaktsioonid ahelana. Tihti põhjustab seda katalüsaatori osalemine protsessis. Teame, et katalüsaator võtab reaktsioonist osa nii, et reaktsioon kulgeb kiiremini kui katalüsaatori manulusega ning pärast seda katalüsaator taastub muutumatul kujul. Kui mittekatalüütiline reaktsioon seisneb reagentide ühinemises, siis katalüüsitud reaktsioon algab katalüsaatori liitumisega vähemalt ühele reagentidest. Seejärel toimub reagentide ühinemine ja lõpuks peab järgnema katalüsaatori eraldumine reaktsioonisaadusest. Seega vähemalt kolm elementaarreaktsiooni, kuid mõnikord võib neid olla rohkemgi, nagu nägime estri happelise hüdrolyüsi korral. Olulisim järeldus eelnevast – katalüsaator justnagu avab uue tee või kanali, mille kaudu reagentide muundumine kulgeb kiiremini kui ilma katalüsaatorita.

Eespool vaatlesime üksikasjalikult kahte prootoniga katalüüsitud, s.o. hapekatalüütilist reaktsiooni, alkeeni hüdraatimist (p. 6.3.) ja estri hüdrolyüsi (p. 9.4.). Nais reaktsioonides on prootoni kui elektrofiili ulesandeks tõsta reagenti elektrofiilsust, et nukleofiili liitumine oleks edukas.

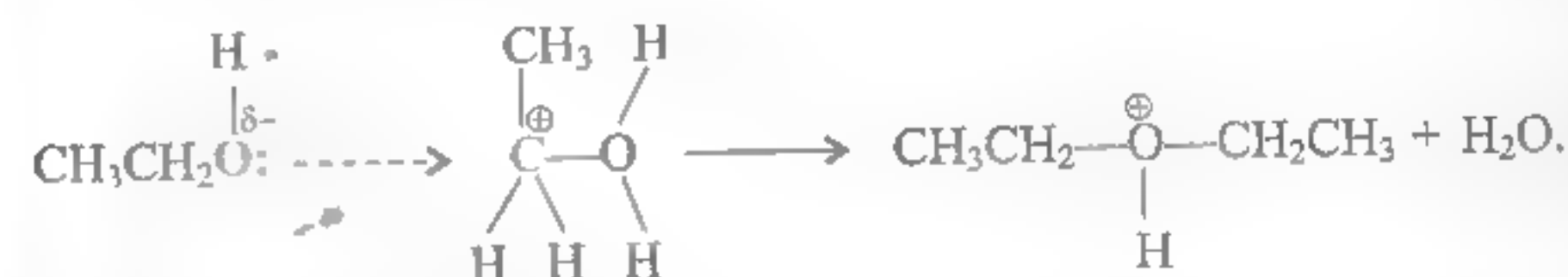
Teine võimalik roll prootoni jaoks on hea, s.o. vähenukleofiilse lahkuva rühma tekitamine. Sellele on küll juba vihjatud estri hüdrolyüsi juures, kuid vaatleme veel eetri tekkereaktsiooni, mida algul mainisime möödaminnes (p. 4.6.):



Teame, et hüdroksiidioon on tugev nukleofiil, mida välja tõrjuda (asendada) on väga raske. Kui alkoholi hapniku aatomiga (aluselise tsentriga) liitub prooton, tekib molekulis uus olukord:



Kui seda tugevalt elektrofiilset tsentrit ründab nüüd nukleofiil, näiteks teine alkoholi molekul, osutub valjatõrjutavaks osakeseks väga nõrk nukleofiil – vesi ja reaktsioon kulgeb ladusalt:



Tekkinud eeter on sedavõrd nõrk alus, et annab kohe prootoni ära veele, hapetaniooni või mõnele muule alusele, mis võivad reaktsioonisegus olla.

Samaselt kulgeb atsetaali teke alkoholist ja poolatsetaalist (p. 7.2), glükosüüdi (p. 8.2.) ja polüsahhariidide moodustumine, aga põhimõtteliselt ka alkoholi dehüdraatimine (p. 6.3.). Estri hüdrolyüsi reaktsioonis on prooton teistkordselt vajalik selleks, et alkoholi molekul võiks lahkuda (vt p. 9.4.). Täpselt samaviisi kiirendab hape (prooton) poolatsetaali lagunemist tagasi aldehüüdiks (või ketooniks) ja alkoholi. Pane tähele, et poolatsetaali moodustumise reaktsioonis on happel sama

roll, nagu estri hüdrolyüsi, amiidi hüdrolyüsi või estri tekke reaktsioonis, s.t. liitumises karboksülrühma hapnikuga, suurendab ta reagendi elektrofiilsust.

Reagendi elektrofiilsust võib tõsta ka mõne muu elektrofiili liitumine. Seda nägime areenide elektrofiilsete asendusreaktsioonide korral. Tugevad elektrofiilid – AlCl_3 , ZnCl_2 jms. – tekitavad ühes reagendis (alküülhalogeniidis, alkoholis, halopeenimolekulis) võimsa elektrofiilsustsentrini ning reaktsioon kulgeb ladusasti. Nae-me, et **hapekatalüüs on elektrofiilse katalüüsi üks alaliikidest**, kuid tema toimimisvaldkond on väga lai.

Õigustatult kerkib küsimus, kas on olemas hapekatalüüsiga sümmeetriline **alus**katalüüs? Mundugi on ning ka üldisem, nukleofiilne katalüüs on olemas, kuid paraku ei mahu selliste protsesside vaatlemine meie lühikursusesse. Nukleofiili liitumine tõstab reagendi nukleofiilsust, mis tagab elektrofiili eduka reageerimise. Aluskatalüüsist kõneldakse, kui reaktsioon kiireneb seetõttu, et alus võtab reagen-dilt prootoni ja tekitab seega suurema nukleofiilsuse.

Poolatsetaali moodustumist katalüüsivad alused järgneval viisil:



Loomulikult katalüüsib alus ka pöördreaktsiooni, poolatsetaali lagunemist, nagu võid veenduda võrrandite tähelepanelikul vaatlemisel (tagantpoolt alustades).

ÜLESANDED

1. Määratle mõisted: radikaal, elektrofiil, nukleofiil!
2. Võrdle nukleofiili ja elektrofiili järgmistes seostes: a) suhe elektronis, b) mille arvel moodustab sidet? c) milline on reaktsioonitsenter (reaktsioonitsent-ri laeng)? d) mis määrab tugevuse?
3. Analüüsi järgmisi protsesse ja määra reaktsiooni tüüpi (või võimalikud tüübid) a) nitreerimine, b) hüdraatimine, c) halogeenimine, d) hüdrolyüs, e) alküülm-ine.
4. Määratle, mis on happelisus ja mis on aluseliskus!
5. Loetle struktuuri iseärasused, mis mõjutavad a) happe tugevust, b) aluse tuge-vust!
6. Millised ainete omadused on tingitud või mõjutatud vesiniksidemete olemas-olust?
7. Kirjuta kõik vesiniksidemed, mis võivad esineda (kui esinevad) järgmistes süs-teemides:
 - a) vedel $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$,
 - b) CH_3COOH lahus vees,
 - c) vedel $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$,
 - d) CH_3OCH_3 lahus vees.
8. Kus esinevad tugevamad vesiniksidemed, kas alkoholi vesilahuses või fenooli vesilahuses? Miks?
9. Millised vesiniksidemed esinevad valkudes? Hinda nende suhtelist tugevust!
10. Milles seisneb hapekatalüüs?
11. Kirjuta detailselt a) lavsaami happeline hüdrolyüs, b) dimetuülsulfaadi happeli-ne hüdrolyüs, c) glükoos-6-fosfaadi happeline hüdrolyüs.
12. Kirjuta detailselt mingi glükosiidi või disahhariidi moodustumise reaktsioon (hapekatalüüs!), samuti ka selle hüdrolyüsi reaktsioon.
13. Kirjuta detailselt poluvinuülalkoholi ja metanaali vaheline reaktsioon (vt. p. 9.5.)! Milline katalüüs on vajalik, kuidas see toimib? Miks ei saa kasutada aluskatalüüsi?
14. Milles seisneb hapekatalüüs areeni nitreerimisreaktsioonis?
15. Meenuta elektrofiilset katalüüsi areenide alküülimisel! Hiljuti avastati, et samase katalüüsi abil võib teostada alküülhalogeniidi liitumist alkeeniga. Kir-juta detailselt selline reaktsioon isopropüülkloriidi ja 2-buteeni vahel ZnCl_2 juuresolekul!
16. Meie õpikus on käsitletud mitmesuguste aineklasside iseloomulikke reaktsioo-ne. Liigita need reaktsioonitüüpide järgi!

OLULISED MÕISTED

VIIDETEGA PUNKTIDELE, KUS ON NENDE SISU SELGITATUD.

Abelaisomeeria	4.1.
aldehüüd	7.1.
aldoheksoos	8.2.
aldoos	8.2.
aldopentoos	8.2.
alifaatne ühend	2.3.
alkaan	2.3.
alkadieen	6.4.
alkaloid	10.6.
alkeen	6.1.
alkohol	4.1.
alkoholaat	4.2.
alkoksiidioon	4.2.
alküüdvaik	9.5.
alküülimine	10.2.
alküülrühm	2.3.
alküün	6.1.
alus	5.2., 11.8.
aluselisus	11.8.
aluskatalüüs	11.9.
amiid	9.3.
amiin	5.1.
aminohape	9.9.
aminorühm	5.1.
ammooniumalus	11.8.
areen	10.1.
aromaatne (struktuur, tuum, ühend)	10.1.
arüülrühm	10.1.
asendamatü aminohape	9.9.
asendamatü rasvhape	9.7.

asendiisomeeria	4.1.
asendusnomenklatuur	3.1.
asendusrühm	2.3.
ataktiline polümeer	6.4.
atsetaal	7.2.
Cis-trans isomeer	6.2.
Delokalisatsioon	9.1., 10.4., 11.5.
detergent	9.8.
dihape	9.2.
dioksiin	10.3.
disahhariid	8.3.
D-vorm	8.2.
Eeter	4.6.
elektrofiil	3.2., 11.7.
elektrofiilne asendus	3.3., 10.2.
elektrofiilne katalüüs	11.9.
elektrofiilsustsenter	3.2.
elementaarlüli	6.11.
elementaarreaktsioon	11.7.
epoksiid	4.6.
ester	9.3.
Fenoolid	10.4.
Fischeri projektsioon	8.2.
fosfolipiid	9.7.
freoon	3.4.
funktsionaalnomenklatuur	3.1.
funktsionaalrühm	4.3.

Glükosiid	8.2., 8.3.
glükosiidside	8.3.
Halogeenimine	6.3., 10.2.
hape	5.2., 11.8.
hapekatalüüs	11.9.
happeline hüdroolüüs	9.4.
happelisus	11.8.
heksoos	8.2.
heteroorgaaniline ühend	1.1.
heterotsükiline ühend	10.6.
hüdraatimine	6.3.
hüdrofoobsus	2.4.
hüdrokeenimine	6.1.
hüdrosühape	9.2.
hüdrosüülrühm	4.3.
iooniline dissotsiatsioon	3.2.
iooniline polümerisatsioon	6.4.
isomeer, isomeeria	2.4., 11.4.
isotaktiline polümeer	6.4.
Kaksikside	6.1.
karboksülaatioon	9.1.
karboksüülhape	9.1.
karboksüülhappe funktsionaalderivaat	9.3.
karboksüülrühm	7.1.
katalüüs	11.9.
ketoheksoos	8.2.
ketoon	7.1.
ketoos	8.2.
ketopentoos	8.2.
kiraalsus	8.2.
kodeeritav aminohape	9.9.
kohanumber	2.3.
kolmikside	6.1.

konfiguratsioon	8.2.
konformatsioon	2.1.
kopolümeer	6.4.
kummi	6.4.
käelisus	8.2.
küllastumata hape	
küllastumata ühend	6.1.
küllastunud ühend	6.1.
Lahkuv rühm	3.3.
leeline hüdroolüüs	9.4.
L-vorm	8.2.
Markovnikovi reegel	6.3.
meta-isomeer	10.1.
molekulaarvalem	2.2.
molekuli graafiline kujutis	2.2.
monosahhariid	8.2.
Nailon	9.10.
nitreerimine	10.2., 9.6.
nomenklatuur	2.3., 11.1.
nukleiinhape	9.6.
nukleofiil	3.2., 11.7.
nukleofiilne asendus	3.2.
nukleofiilsustsenter	3.2.
Oksooniumalus	11.8.
oligopeptiid	9.10.
oligosahhariid	8.3.
orgaaniline aine	1.1.
orto-isomeer	10.1.
osalaeng	3.2.
Para-isomeer	10.1.
pentoos	8.2.
peptiid	9.10.

peptiidahel	9.10	sp ² -süsinik	6.1.
peptiidside	9.10.	sp ³ -süsinik	2.1.
pestitsiid	3.4.	sp-süsinik	6.1.
pindaktiivne aine	9.8.	struktuur	2.4., 11.4.
plastifikaator	6.4.	struktuuriefekt	11.5.
plastmass	6.4.	struktuurivalem	2.2., 11.4.
polüamiid	9.10	summaarne valem	2.2.
polüester	9.5.	sünteesiline	
polüklorodifenüül	10.3.	pesemisvahend	9.8.
polükondensatsioon	8.4.	süsinikahel	2.1.
polümeer	6.4.	süivesik	8.1.
polümerisatsioon	6.4.	süivesinik	2.3.
polümerisatsiooniaste	6.4.	süsteemiline nimetus	2.3., 11.1.
polüpeptiid	9.10		
polüsahhariid	8.4.	Ziegleri-Natta	
poolatsetaal	7.2.	katalüsaator	6.4.
põlemine	2.6.		
pürolüüs	2.6.	Terpeen	6.5.
		tetraeedriline süsinik	2.1.
Radikaal	2.7., 11.7.	triviaalnimetus	2.3., 11.1.
radikaaliline		tselluloos	8.4.
dissotsiatsioon	2.7.	tsükloalkaan	2.3.
radikaaliline		tärglis	8.4.
polümerisatsioon	6.4.	tüviühend	2.3.
radikaalitsenter	2.7.		
rasv	9.7.	Valents	1.2.
rasvhape	9.2., 9.7.	valentsmudel	1.2.
reaktsioonitsenter	3.3.	valentsolek	1.2.
ründav osake	3.3.	valgudefitsiit	9.11.
		valk	9.11.
Suhhariid	8.1.	vesinikside	11.8.
seep	9.8		

FÜÜSIKALISTE KONSTANTIDE TABEL

EELISTATULT ON KASUTATUD ASENDUSNOMENKLATUURI,
v.a. EETRITE JA AMIINIDE KORRAL.

Aine nimetus	tihedus g/cm ³	s.t. °C	k.t. °C	Lahustuvus vees g/100cm ³
aminobenseen	1.022	-6.2	184	3.6
aniliin (vt. aminobenseen)				
atsetoon (vt. 2-propanoon)				
benseen	0.879	5.5	80	0.08
1-bromobutaan	1.299	-112	102	-
2-bromobutaan	1.258	-118	91	-
bromoetaan	1.430	-119	38	0.9
bromometaan	1.732	-94	3.6	0.09
1-bromo-2-metüülpropaan	1.264	-118	91.5	0.06
2-bromo-2-metüülpropaan	1.222	-20	73	-
1-bromopropaan	1.353	-110	71	0.25
2-bromopropaan	1.310	-89	60	0.32
butaan	0.60	-135	-0.5	15 cm ³
butaanhape	0.959	-8	164	5.6
1-butanool	0.810	-89	118	7.9
2-butanool	0.808	-89	100	12.5
butüülbutanaat	0.872	-92	166	vähe
butüületanaat	0.879	-93	121	0.68

dekaan	0.730	-31	174	—
dietüülamiin	0.711	-50	55	81
dietüüleeter	0.713	-116	35	7.5
difluorodiklorometaan	gaas	-160	-28	—
1,2-dikloroetaan	1.257	-35	84	0.9
diklorofluorometaan	1.421	-127	9	—
diklorometaan	1.336	-97	40	2
dimetüülamiin	0.680	-96	7.4	hästi lahustuv
2,2-dimetüülbutaan	0.649	-100	50	—
2,3-dimetüülbutaan	0.668	-135	58	—
dimetüüleeter	gaas	-138	-23	3,7 dm ³
etaan	gaas	-172	-88	4,7 cm ³
1,2-etaandiool	1.116	-17	198	∞
etaanhape	1.049	17	118	∞
etanaal	0.783	-123	21	∞
etanool	0.789	-116	78	∞
etüülamiin	0.70	-81	10.6	∞
etüülbutanaat	0.879	-93	121	0.68
etüületanaat	0.901	-84	77	3.6
etüülmetanaat	0.924	-80	54	11.8
fenool	1.072	41	182	6.7
glütserool (vt. propaantriool)				
heksaan	0.660	-94	69	0.014
heksaanhape	0.929	-2	205	0.4
1-heksanool	0.818	-52	157	0.59
heptaan	0.684	-90	98	0.005
isobutüülmetüüleeter	0.751	...	59	—
isopropüülmetüüleeter	0.735	...	32	vähe

1-jodobutaan	1.617	-103	131	0.02
2-jodobutaan	1.595	-104	118	—
jodoetaan	1.933	-108	72	0.4
jodometaan	2.279	-66	42	1.4
1-jodo-2-metüülpropaan	1.605	-93	120	—
2-jodo-2-metüülpropaan	1.571	-34	100	—
1-jodopropaan	1.747	-101	102	0.08
2-jodopropaan	1.703	-91	89	0.14
1-klorobutaan	0.884	-123	78	0.07
2-klorobutaan	0.871	-131	68	—
kloroetaan	0.921	-139	12	0.57
klorometaan	gaas	-98	-24	0,4 dm ³
1-kloro-2-metüülpropaan	0.875	-131	69	0.09
2-kloro-2-metüülpropaan	0.847	-28	51	—
kloropentafluoroetaan	-38	—
1-kloropropaan	0.890	-123	47	0.27
2-kloropropaan	0.859	-117	35	0.34
mentool	...	40	215	0.04
metaan	gaas	-184	-161	9 cm ³
metaanhape	1.220	8	101	∞
metanaal	gaas	-92	-21	lah.
metanool	0.793	-98	65	∞
metüülamiin	gaas	-92	-6.5	1,15 dm ³
metüülbenseen	0.867	-95	111	0.05
metüülbutanaat	0.898	-95	102	1.6
2-metüül-1-butanool	0.816	...	128	vähe
3-metüül-1-butanool	0.812	-117	131	2.7
metüületanaat	0.927	-98	57	32

2002/03

Heavy Metals

42 b

BPM KÄYTTÖKÄSIKIRJA
HÄLVÄTÄS

2-metüülpentaan	0.654	...	60	—
3-metüülpentaan	0.676	...	64	—
2-metüülpropaan	gaas	−145	−10	13 cm ³
2-metüül-1-propanool	0.801	−108	109	9.5
2-metüül-2-propanool	0.789	25	83	—
metüül-terbutüüleeter	0.740	−10	56	—
naftaleen	...	80	218	0.003
nonaan	0.718	−54	151	—
oktaan	0.704	−56	126	—
pentaan	0.626	−131	36	0.04
pentaanhape	0.942	−35	187	3.7
1-pentanool	0.814	−78	138	2.7
propaan	gaas	−190	−42	6,5 cm ³
propaanhape	0.992	−22	141	∞
1,2,3-propaantriool	1.260	18	290	∞
propanaal	0.807	−81	49	20
1-propanool	0.804	−127	97	∞
2-propanool	0.785	−89	82	∞
2-propanoon	0.792	−95	56	∞
propüülamiin	0.719	−83	49	lah.
püridiin	0.982	−42	115	∞
pürrool	0.948	...	131	—
tetraklorometaan	1.595	−23	77	0.08
tolueen (vt. metüülbenseen)				
trietüülamiin	0.723	−115	89	1,5
triklorometaan	1.498	−63	61	1.0
trimetüülamiin	gaas	−124	3.5	hästi lahustuv